

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Курс лекций для бакалавров
направления - 14.03.02 Ядерные физика и технологии
5 семестр

ЛЕКЦИЯ №1 ОСНОВЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

К спектральным относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом или испускании электромагнитного излучения веществом при его возбуждении. По положению характерных линий в спектре можно определить элементный состав (качественный анализ), а по относительным величинам интенсивностей линий в спектрах испускания или величинам оптической плотности линий в спектрах поглощения – концентрации элементов в анализируемой смеси (количественный анализ).

Излучение (поглощение) квантов связано с переходом электрона между возбужденными состояниями. Наиболее интенсивны линии, соответствующие переходам с основного уровня (поглощение, абсорбция) или на основной уровень (излучение, эмиссия) – **резонансные** линии.

Коэффициент, равный отношению числа фотонов ν_{nm} (индекс m для нижнего электронного уровня, n – для верхнего), спонтанно испущенных за единицу времени, к числу частиц, находящихся в возбужденном состоянии N_n , называют **вероятностью спонтанного излучения**, или коэффициентом Эйнштейна (A) для спонтанного испускания [3]. Символом A_{nm} обозначают коэффициент Эйнштейна для перехода системы из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_m . Интенсивность спектральной линии I_{nm} , соответствующей спонтанному переходу с уровня n на уровень m , равна:

$$I_{nm} = h\nu_{nm} A_{nm} N_n. \quad (1.4)$$

Величину отношения числа фотонов ν_{mn} , поглощенных в единицу времени, к числу частиц N_m с энергией E_m на единицу плотности излучения $p(\nu_{mn})$, называют **коэффициентом Эйнштейна для поглощения** B_{mn} . Произведение $B_{mn} p(\nu_{mn})$, пропорциональное доле частиц, поглощающих фотоны частоты ν_{mn} , называют **вероятностью поглощения**.

Интенсивность линии в спектре поглощения зависит не только от числа поглощающих излучение частиц (заселенности уровня m), вероятности перехода при поглощении B_{mn} , но и от числа падающих фотонов:

$$I_{mn} = h\nu_{mn} B_{mn} p(\nu_{mn}) N_m. \quad (1.5)$$

Атомы каждого элемента в определенных условиях образуют характерный линейчатый спектр поглощения или излучения. Не существует двух таких элементов, которые имели бы тождественные системы линий в атомном спектре.

Спектры индивидуальных атомов можно наблюдать только в газовой фазе при относительно небольших давлениях.

1.1. Атомная спектроскопия

Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях поглощения и испускания света свободными атомами, а также их люминесценции.

Для перевода вещества в атомное состояние и его возбуждения чаще всего используется нагрев до высоких температур. При этом возможно возникновение спектров трех типов: непрерывных (или сплошных), полосатых и линейчатых.

Излучение непрерывного спектра испускается нагретыми твердыми телами.

Полосатые спектры типичны для молекул, находящихся при высокой темпе-

ратуре – CN, CH, C₂, SrOH. Эти спектры отражают сложные процессы, связанные с изменением электронной, колебательной и вращательной энергии молекул.

Линейчатые спектры обусловлены процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов. Спектры этого типа представляют наибольший интерес.

Структура спектра элемента определяется возможными значениями внутренней энергии его атомов. Каждому состоянию оптического электрона соответствует определенная внутренняя энергия атома, определенный энергетический уровень. Поэтому переход оптического электрона из одного возможного состояния в другое сопровождается соответствующим изменением энергетического уровня атома. Внутренняя энергия атома может изменяться только дискретно.

1.1.1. Спектр атома водорода

Спектр атома водорода отличается относительной простотой. Энергия электрона в атоме водорода зависит только от силы взаимодействия его с ядром и характеризуется значением главного квантового числа n . Самый нижний уровень E_0 (рис. 1.1) отвечает невозбужденному состоянию атома, когда электрон находится на ближайшем из возможных расстояний от ядра ($n = 1$) и наиболее прочно с ним связан.

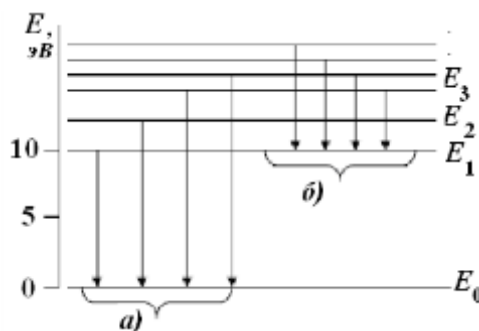


Рис. 1.1. Структура уровней и спектр атома водорода:
а – главная, б – побочная серия

При возбуждении электрон, принимая извне дополнительную энергию, удаляется от ядра, переходя из состояния с $n = 1$ в состояние с $n = 2, 3, 4, 5, 6, \dots$. Самый верхний уровень отвечает энергии, которую надо сообщить атому для отрыва от него электрона – энергия (**потенциал**) ионизации.

Линии, имеющие одинаковую энергию возбуждения, называют **гомологичными**. Гомологичные линии одного элемента имеют одинаковый верхний уровень и разные нижние.

Все линии в спектре водорода отчетливо группируются в серии. У линий одной серии один и тот же нижний уровень и разные верхние. Линии с нулевым нижним уровнем составляют **главную серию**. Остальные серии линии, для которых нижним является второй, третий, четвертый и другие уровни, называют **побочными сериями**.

Спектральная серия возникает при разрешенных излучательных квантовых переходах с различных возбужденных уровней энергии n' на один и тот же конечный уровень n ($n < n'$) и сходится к границе серии при $n' \rightarrow \infty$. Теория Бора дает следующее выражение для частоты спектральной линии атома водорода [4]:

$$\hbar \omega_{n' \rightarrow n} = E_{n'} - E_n = \frac{m e^4}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad (1.8)$$

где \hbar – постоянная Планка, $\omega_{n' \rightarrow n}$ – циклическая частота излучения, $E_{n'}$, E_n – верхний и нижний уровни энергии, m , e – масса и заряд электрона.

Развитие экспериментальной техники позволило обнаружить тонкую структуру спектральных линий атома водорода. Тонкую структуру энергетических уровней атома водорода порождают два физических (релятивистских) фактора:

1) релятивистский эффект зависимости массы электрона от скорости его движения вокруг атомного ядра;

2) взаимодействие собственного магнитного момента электрона с магнитным полем, индуцируемым в системе координат электрона при его движении в электростатическом поле ядра.

Последний фактор, связанный со спином электрона и его орбитальным движением также обладает релятивистской природой.

Величина релятивистской поправки к энергетическому уровню (формулу Зоммерфельда):

$$\Delta E_p = E_0 \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{2}{2l+1} - \frac{3}{4n} \right), \quad (1.25)$$

где $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$ – постоянная тонкой структуры, Z – заряд ядра, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2}$

– радиус первой боровской орбиты, n и l главное и орбитальное квантовые числа.

$$E_0 = -Z^2 \frac{m e^4}{2 \hbar^2 n^2} = -Z^2 R_y / n^2, \quad R_y = \frac{m e^4}{2 \hbar^2}, \quad (1.9)$$

R_y – постоянная Ридберга.

Энергия атома водорода без учета релятивистских эффектов. Постоянная тонкой структуры определяет масштаб релятивистской энергетической поправки, сдвигающей уровни атома вниз на величину:

$$\Delta E \cong \alpha^2 E \cong 10^{-3} \text{ эВ.}$$

Учет спин-орбитального взаимодействия приведет к качественно иному результату – расщеплению уровней. Механизм спин-орбитального взаимодействия обусловлен наличием у электрона магнитного спинового момента связанного с механическим спиновым моментом импульса. Собственный (спиновый) магнитный момент электрона направлен противоположно механическому и равен:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e \hbar}{2mc} \vec{S}, \quad (1.26)$$

где \vec{S} – механический спиновый момент импульса, множитель 2, выражающий аномальные гироманнитные свойства спина, является эмпирическим фактором (гироманнитный фактор для орбитального движения равен 1).

Выражение для энергии спин-орбитального взаимодействия [4]:

$$\delta E_{ls} = E_0 \frac{(\alpha Z)^2}{n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+1/2)(l+1)}. \quad (1.37)$$

Оба эффекта (релятивистский и связанный со спин-орбитальным взаимодействием) имеют одинаковый порядок величины:

$$\alpha^2 E_0 \left(\cong 10^{-3} \text{ эВ} \right). \quad (1.41)$$

Квантовое число полного момента импульса j (внутреннее квантовое число) определяет величину квадрата полного момента импульса электрона в атоме $\hbar^2 j(j+1)$ и принимает значения $j = l \pm 1/2$.

Вследствие влияния обоих факторов все уровни одноэлектронного атома, согласно (1.43) расщепляются на два подуровня по числу возможных значений квантового числа j , (s -уровни не расщепляются, j имеет единственное значение $j = s = 1/2$). Это расщепление, поскольку его масштаб мал ($\approx \alpha^2 E_0$; $\alpha = 1/137$), называется **тонким расщеплением**. Поэтому безразмерная постоянная α , определяющая масштаб расщепления, называется **постоянной тонкой структуры**.

1.1.2. Спектры других элементов

Для водородоподобных ионов (отличающихся от атома водорода зарядом ядра – He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}) необходимо учитывать заряд ядра [1]:

$$\nu = Z^2 R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (1.54)$$

Структура спектров водородоподобных ионов аналогичны спектру водорода. Различие состоит в длинах волн линий. При повышении заряда ядра в ряду He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} ... увеличивается энергия связи между единственным электроном и ядром, соответственно, увеличивается энергия возбуждения.

Сходные закономерности в спектрах можно наблюдать и для других элементов, следующих друг за другом в периодической системе – **правило сдвига Косселя–Зоммерфельда**. Спектр каждого элемента подобен спектру однократно ионизированного атома элемента, следующего за ним. Эта же закономерность распространяется и на многократно ионизированные атомы. Наблюдается сходство в атомных спектрах в рядах Na , Mg^+ , Al^{2+} , Si^{3+} , или Al , Si^+ , P^{2+} , S^{3+} .

Энергетическое состояние атома в целом принято характеризовать суммарными квантовыми числами: l – суммарное орбитальное квантовое число, s – суммарное спиновое квантовое число.

Численное значение l можно подсчитать как алгебраическую сумму магнитных квантовых чисел m_l всех электронов атома. Суммарное спиновое квантовое число s равно сумме спиновых квантовых чисел всех электронов атома.

Орбитальное и спиновое числа образуют число $j = l+s$, или $j = l-s$ (связь **Рассела–Саундерса**). Электронное состояние атома обозначается специальным символом – термом: $n^M L_j$, где n – главное квантовое число, M – мультиплетность.

Существуют правила отбора, разрешающие и запрещающие переходы. Вероятность переходов, запрещенных правилами отбора, значительно меньше вероятности разрешенных переходов. Линии, отвечающие запрещенным переходам, либо вовсе не появляются в спектре, либо имеют малую интенсивность.

Основные правила отбора [1]:

1. Разрешены переходы, если L меняется на ± 1 (т.е. с S уровней на P , с P уровней на D и S , с D на P и F).
2. Разрешены переходы лишь между уровнями одной мультиплетности.

Последнее правило может нарушаться, особенно в спектрах атомов с большим зарядом ядра. Тем не менее, линии, соответствующие запрещенным переходам, оказываются слабее линий разрешенных переходов.

1.2. Молекулярная спектроскопия

Уровни энергии молекулы (электронные термы) представляют собой функции взаимного расположения ядер. **Электронный терм** – полная энергия электронов, включающая энергию электростатического отталкивания ядер. Электронный терм характеризует зависимость энергии электронов с учетом энергии взаимодействия ядер от расстояния между ними. Взаимодействие атомов в молекуле зависит от состояний, в которых они находятся.

Сближение двух невозбужденных атомов дает некоторый электронный терм молекулы $U_{A+B}(R)$ (рис. 1.5). Характерными параметрами терма являются: равновесное межъядерное расстояние R_0 , энергия диссоциации D (энергия терма при $R_{AB} \rightarrow \infty$). Характерным параметром терма является также “ширина” его потенциала ΔR – величина, которую мы введем пока условно, не определяя ее точно.

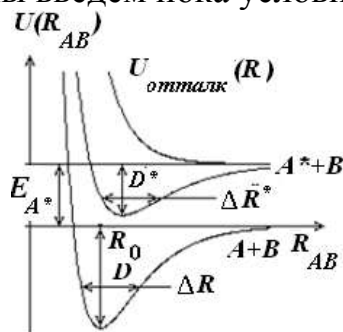


Рис. 1.5. Электронные термы двухатомной молекулы

Если один из сближающихся атомов возбужден, например A^* , то при $R_{A^*B} \rightarrow \infty$ энергия системы равна энергии возбуждения атома E_{A^*} . При сближении атомов A^* и B мы получим другой электронный терм молекулы $U^*(R_{A^*B})$ с другими характерными параметрами R_0^* , D^* и ΔR^* . Естественно, $U(R_{A^*B} \rightarrow \infty) \rightarrow E_{A^*}$. Это терм возбужденной молекулы. При некоторых исходных состояниях атомов они могут вовсе не испытывать притяжения, а лишь отталкиваться. В этом случае получается другой характерный терм – отталкивательный (“разлетный”). Попав в такое электронное состояние молекула разлетается на атомы. Отталкивательный терм имеет два характеризующих параметра – крутизну и энергию при $R_{AB} \rightarrow \infty$.

Разность энергий электронных молекулярных термов имеет порядок величины энергии электронов, т.е. энергий уровней атомов.

В двухатомной молекуле происходят следующие типы движений:

- 1) поступательное движение молекулы как целого (движение центра масс);
- 2) вращение молекулы вокруг центра масс;
- 3) колебание отдельных атомов (положение центра масс не изменяется и молекула не вращается);

- 4) движение электронов в молекуле;
- 5) вращение электронов и ядер атомов вокруг своих осей.

Полная энергия молекулы является суммой поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий:

$$\Delta E = E_{\text{пост}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}. \quad (1.55)$$

Такое разделение возможно в силу слабой зависимости друг от друга степеней свободы движения молекулы, представляющих соответствующие виды движений и их энергий. Электронная, колебательная и вращательная энергии существенно отличаются по величине:

$$E_{\text{эл}} : E_{\text{кол}} : E_{\text{вр}} ; 1 : \sqrt{m/M} : m/M, \quad (1.56)$$

где m – масса электрона, M – приведенная масса ядер.

Характерные значения этих энергий:

$$E_{\text{эл}} \sim 1-10 \text{ эВ}, \quad E_{\text{кол}} \sim 10^{-2}-10^{-1} \text{ эВ}, \quad E_{\text{вр}} \sim 10^{-4}-10^{-3} \text{ эВ} [5].$$

Поступательная энергия мало влияет на молекулярные спектры.

Двухатомную молекулу AB можно представить в виде двух шариков с массами m_A и m_B , связанных между собой упругой связью с равновесным расстоянием r_e (рис. 1.6а). При смещении шариков A и B из положения равновесия на расстояние Δr возникает возвращающая сила f (рис. 1.6б), стремящаяся вернуть систему AB в исходное равновесное положение.

Движение, происходящее после смещения атомов A и B из положения равновесия называется простым гармоническим колебанием.



Рис. 1.6. а – модель молекулы AB из двух атомов, соединенных упругой химической связью; б – система AB в состоянии смещения на расстояние Δr

Функция $V(r)$ (потенциальная энергия гармонического осциллятора $V_{\text{гарм.}}$) представляет собой симметричную параболу, проходящую через точку минимума, соответствующую равновесному межъядерному расстоянию r_e (рис. 1.7а). Колебательная энергия гармонического осциллятора квантуется по закону:

$$E_{\text{кол.}}^{\text{гарм.}} = h\nu_0(\nu + 1/2), \quad (1.59)$$

где h – постоянная Планка, $\nu = 0, 1, 2, 3, \dots$ (целые числа) – колебательное квантовое число, ν_0 – частота колебаний гармонического осциллятора.

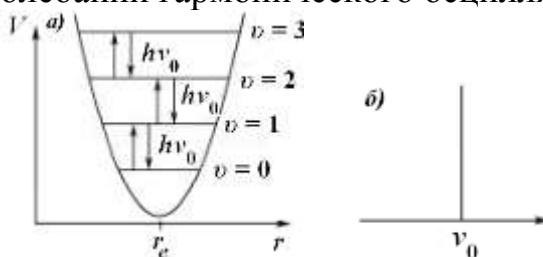


Рис. 1.7. а – кривая потенциальной энергии и уровни колебательной энергии гармонического осциллятора; б – колебательный спектр гармонического осциллятора [6]

Молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы – число независимых параметров для описания положения всех атомов молекулы в декарто-

вых координатах (x, y, z). В нелинейной молекуле из всех $3N$ независимых параметров 3 степени свободы приходится на поступательное движение молекулы как целого и 3 на вращательное движение молекулы вокруг ее главных осей. Оставшиеся $3N - 6$ степеней свободы представляют собой так называемые нормальные колебания – независимые повторяющиеся сами по себе движения молекулы. Эти колебания совершаются и при отсутствии внешнего воздействия [7].

Для линейной молекулы характерно $3N - 5$ нормальных колебаний, т.к. линейные молекулы имеют три поступательных и две вращательных степени свободы молекулы как целого.

Полное колебательное движение молекулы можно представить в виде комбинации нормальных колебаний. В зависимости от строения молекулы в спектрах могут проявляться либо все нормальные колебания, либо часть из них.

Активными (проявляющимися) в спектрах являются только те колебания, которые сопровождаются изменением электрического дипольного момента μ связи. Поэтому, обычно в спектрах органических соединений проявляются с высокой интенсивностью колебания полярных связей C–O, C=O, C–N, N=O, S=O.

Нормальные колебания подразделяются на валентные ν и деформационные δ . В случае валентных колебаний происходит изменение длины связи вдоль ее оси, при этом различают валентные симметричные и асимметричные колебания (рис. 1.8а, б). Деформационные колебания сопровождаются изменением угла между связями (рис. 1.8в)

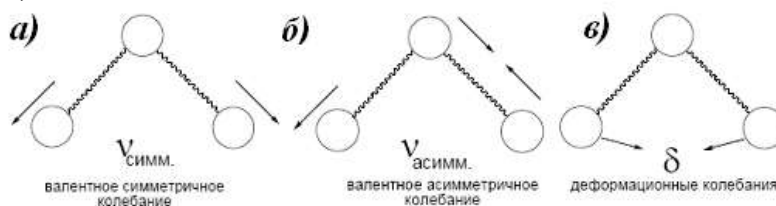


Рис. 1.8. Типы колебаний

1.2.1. Молекулярные спектры в ИК диапазоне

С ИК-спектроскопией связаны случаи вращательного и колебательного движения. Способность вещества поглощать энергию ИК-излучения зависит от суммарного изменения дипольного момента молекулы при вращении и колебании, т.е. поглощать ИК-излучение может лишь молекула, обладающая электрическим дипольным моментом, величина или направление которого изменяется в процессе колебания и вращение. Дипольный момент означает несовпадение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле.

Уровни энергии молекулы квантованы (т.е. имеют определенные дискретные значения, соответствующие устойчивым (стационарным) состояниям системы).

Колебательно-вращательный спектр определяется строением молекулы и состоит из полос. Интенсивность полос в спектре определяется электрическими свойствами молекулы: электрическим дипольным моментом и поляризуемостью, а также их изменением в процессе колебаний.

Независимо от изменений в остальной части молекулы, одинаковые группы поглощают в определенном интервале частот. Такие частоты называются характеристическими. Установление характеристических частот позволяет утверждать по спектру о наличии в молекуле различных групп и связей.

ЛЕКЦИЯ №2 2. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Методы оптической атомной спектроскопии основаны на исследовании спектров электромагнитного излучения при поглощении или переизлучении атомов, ионов, свободных молекул вещества в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра. В основе указанных методов лежат два основных положения:

- 1) спектр атомов каждого элемента индивидуален;
- 2) интенсивность испускания (поглощения) зависит от концентрации атомов.

В атомной спектроскопии необходимо провести следующие действия [3]:

- 1) проба должна быть атомизирована и возбуждена;
- 2) испускаемые или поглощаемые характеристические линии определяемого элемента должны быть спектрально разделены (по длинам волн);

- 3) интенсивность линии определяемого элемента (излучения или поглощения) в спектре анализируемого образца должна быть сравнена с интенсивностью соответствующей линии в спектре образца сравнения.

2.1. Спектральные приборы

Принципиальная схема спектрального прибора содержит источник излучения, отделение для пробы, диспергирующий элемент (монохроматор) и систему детектирования и/или регистрации (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Принципиальная схема спектрометра

Широко распространены спектральные приборы с пространственным разделением длин волн («классические»). Такой метод называют методом селективной фильтрации. Его особенностью является наличие диспергирующего элемента, пространственно разделяющего по длинам волн падающее на него излучение. Диспергирующий элемент располагают на пути параллельного пучка лучей, создаваемого коллиматором – совокупностью входного отверстия и объектива [9].

Монохроматоры предназначены для выделения излучения на заданной длине волны. В них предусмотрена возможность перемещения спектра относительно неподвижной входной щели. Спектрометр проецирует на выходной плоскости поток излучения широкого спектра. При фотоэлектрической регистрации может быть использованы ФЭУ, ПЗС-матрица.

Кроме «классической» существует также схема с селективной модуляцией излучения, в которой излучение на каждом участке спектра модулируется с частотой f , однозначно связанной с длиной волны излучения. С помощью приемника, принимающего одновременно все промодулированные сигналы, вырабатывается электрический сигнал с закодированным первоначальным спектром. Для нахождения исходного спектра производится гармонический анализ полученного электрического сигнала. Это так называемые Фурье-спектрометры, в которых анализируемый поток излучения с помощью интерферометра Майкельсона преобразуется в набор гармонических электрических сигналов, амплитуды которых пропорциональны амплитудам потоков на соответствующих длинах волн.

2.1.1. Источники излучения

Источник излучения помещается вне пробы. Однако, в методе атомно-эмиссионной спектроскопии анализируемая проба сама излучает.

Общими требованиями источникам являются высокая интенсивность и стабильность излучения. В оптической спектрометрии чаще всего используют два основных световых источника: теплового излучения и газоразрядные приборы.

2.1.1.1. Тепловые источники

Источники теплового излучения, близкие к АЧТ создают, нагревая почти замкнутую полость до температуры T , например, стальной клин с углом раствора 15° , нагреваемый в теплоизолированной печи (рис. 2.4).

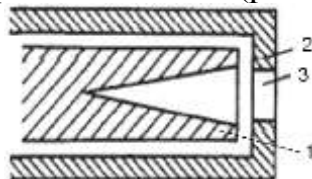


Рис. 2.4. Низкотемпературный источник излучения, имитирующий АЧТ. 1 – стальная деталь с высверленным конусом, 2 – теплоизолирующий корпус, 3 – выходное отверстие [9]

Лампа накаливания содержат вольфрамовую спираль, помещенную в откачанный баллон, и нагреваемую электрическим током. Лампу наполняют инертным газом: Ar, Kr, Xe до 600 мм рт. ст. Увеличение срока службы ламп накаливания достигается при использовании в качестве газа наполнителя галогенов (обычно бром или йод) до 1–2 мг. При испарении атомы вольфрама реагируют с галогеном, продукты реакции оседают на нить накаливания и распадаются, пополняя нить накаливания вольфрамом. Использование галогенов позволяет изготавливать компактные нити накаливания с температурой нагрева нити 3450 К.

Глобар представляет собой стержень, из спрессованного SiC с температурой плавления около 2500 К. При длительном действии кислорода воздуха и температуры SiC окисляется с образованием SiO_2 и CO_2 что сопровождается повышением электрического сопротивления. Процессы старения глобара ограничивают его допустимую рабочую температуру, не превышающую 1400 К. Ввиду однозначного химического состава глобара кривая яркости его излучения хорошо воспроизводится и может служить стандартом.

Штифт Нернста представляет собой стержень из тугоплавких оксидов металлов ZrO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 с температурами плавления около 2700, 2400 и 3000 К соответственно [9]. Максимум излучения штифта при температуре 1700 К находится в области $\lambda \approx 1,5$ мкм.

Платино-керамический излучатель с косвенным подогревом представляет собой керамическую трубку ($d = 3$ мм, $l = 40$ мм) с размещенным внутри платиновым спиральным нагревателем. Температура излучателя - ~ 1500 К. Характерной особенностью излучателя является низкое энергопотребление (менее 50 Вт).

Анодный **кратер угольной дуги** имеет наивысшую температуру (до 7000 К) среди тепловых источников излучения. Для удобства наблюдения свечения анода электроды дуги располагают под прямым углом друг к другу. В области длин волн от 250 нм до 1,5 мкм излучение анодного кратера дуги может служить стандартом спектрального распределения яркости с точностью 2–3 %.

2.1.1.2. Газоразрядные источники

В газоразрядных источниках света излучателем является плазма – ионизированный квазинейтральный газ. Газоразрядные источники света позволяют получать излучение в области спектра от дальнего ИК до вакуумного УФ. Спектральный характер излучения может быть весьма разнообразным, начиная со сплошного планковского спектра при температуре в десятки тысяч градусов и заканчивая очень узкими спектральными линиями, ширина которых обусловлена естественным затуханием колебаний изолированного атома.

2.1.1.2.1. Спектральные параметры газового разряда

Спектральные параметры плазмы как источника излучения связаны с ее термодинамическими характеристиками. Если изолированная однородная плазма из идеального одноатомного газа находится в **термодинамическом равновесии**,:

- распределение частиц сорта s по скоростям v определяется распределением Максвелла;
- число частиц сорта s , находящихся в возбужденном состоянии i , определяется формулой Больцмана;
- концентрации атомов, ионов и электронов при однократной ионизации связаны между собой формулой Саха;
- спектральная яркость излучения $P(\nu, T)$ определяется формулой Планка, аналогично излучению тепловых источников:

$$b_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc / \lambda kT) - 1} \quad (2.2)$$

В равновесной плазме оптические и ударные процессы возбуждения и релаксации каждого уровня в единице объема, происходящие в единицу времени, уравновешены. Поэтому излучение, возникающее в единице объема плазмы, полностью поглощается в том же объеме. Таким образом, для данного излучения плазма является **оптически плотной** и спектр излучения таких источников близок к излучению АЧТ.

Состояние плазмы, при котором равновесны все функции распределения кроме излучения, называют состоянием **локального термодинамического равновесия** (ЛТР). В этом случае состояние плазмы подчиняется соотношениям Максвелла, Больцмана и Саха, однако равновесие оптических процессов отсутствует, и формула Планка непригодна.

Рассмотрим систему с двумя энергетическими уровнями 2 и 1, связанными между собой оптическими и столкновительными переходами. Так как в условиях ЛТР плазмы детальное равновесие в отношении оптических переходов нарушено, целесообразно рассматривать излучение и поглощение в отдельности.

Мощность спонтанного излучения единичного объема плазмы P в пределах спектральной линии определяется величиной кванта $h\nu_{21}$ вероятностью спонтанного перехода A_{21} и заселенностью N_2 верхнего состояния, без учета поглощения:

$$P = h\nu_{21} A_{21} N_2. \quad (\text{в } 4\pi \text{ ср}) \quad (2.16)$$

Величину P , отнесенную к единичному спектральному интервалу, называют **коэффициентом спонтанного излучения**.

Плазму, в которой излучение данной длины волны практически не поглощается, называют *оптически тонкой* для данного излучения. В яркости B_{ik} оптически тонкой плазмы при переходе $i \rightarrow k$ суммируется поток излучения в направлении наблюдения в пределах всей толщины плазмы от $l = 0$ до $l = l_0$:

$$B_{ik} = \frac{A_{ik}}{4\pi} h\nu_{ik} \int_0^{l_0} N_i dl. \quad (2.18)$$

В ЛТР плазме имеется равновесие в столкновительных процессах возбуждения и релаксации уровней, поэтому заселенности уровней определяются формулой Больцмана. Если принять распределение частиц по лучу зрения равномерным, а температуру T одинаковой, яркость оптически тонкой плазмы можно находить по формуле [9]:

$$B_{ik} = \frac{A_{ik}}{4\pi} h\nu_{ik} N_0 \frac{g_i}{g_0} \exp(-E_i / (kT)). \quad (2.19)$$

Спектр свечения плазмы – линейчатый, спектральные линии определяются разрешенными оптическими переходами между уровнями.

Если число соударений между частицами оказывается недостаточным для обеспечения интенсивного обмена энергиями, средние кинетические энергии различных частиц не выравниваются и состояние плазмы отклоняется от ЛТР. При этом использовать параметр T нельзя.

Распределение по возбужденным состояниям внутри каждого сорта частиц подчиняется функции Больцмана с температурами T , различными для разных частиц. В плазме заселение уровней атомов и ионов происходит в основном при соударениях этих частиц с электронами. Поэтому для спектральных линий атомов и ионов можно пользоваться формулой Больцмана с величиной T , близкой к температуре электронов T_e , характеризующей их среднюю кинетическую энергию.

2.1.1.2.2. Ширина и контур спектральных линий

Спектральные линии имеют различную форму и разную ширину, что обусловлено свойствами самой излучающей или поглощающей системы и внешними условиями (температура, давление). На ширину влияет и размер входной щели регистрирующего спектрометра – щель не может быть бесконечно узкой, поэтому на детектор всегда попадают набор фотонов в некотором диапазоне частот.

Контуром, или профилем спектральной линии называют распределение интенсивности линии в зависимости от длины волны или волнового числа (частоты). Контур реальной спектральной линии - колоколообразная кривая с максимумом.

Под шириной линии обычно подразумевают разность частот или длин волн, соответствующую половине максимальной интенсивности.

Естественная ширина линии связана с неопределенностью в величине энергии состояния атома. Энергия атома может быть известна лишь с точностью ΔW , связанной со временем жизни τ состояния соотношением неопределенности:

$$\Delta W \tau \geq h / 2\pi. \quad (2.25)$$

Естественная ширина спектральной линии:

$$\Delta \nu = \frac{4\pi e^2 \nu^2}{3c^3 m}, \quad (2.26)$$

где m – масса колеблющейся атома (молекулы), ν – частота колебаний.

В видимой области спектра естественная ширина спектральных линий составляет 10-20 МГц (10^{-5} нм).

Допплеровское уширение спектральных линий появляется из-за теплового движения атомов в плазме. Атомы, движущиеся в направлении распространения излучения, поглощают при более низких частотах, а движущиеся навстречу излучению – при более высоких. В результате возникает симметричное уширение спектральной линии (рис. 2.6).

Частота излучения атома, движущегося по оси z , смещена относительно частоты излучения неподвижного атома ν на величину:

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v_z}{c}. \quad (2.27)$$

Допплеровское уширение спектральной линии:

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{T / \mu}, \quad (2.28)$$

где μ – атомный вес ансамбля излучающих частиц.

При высоких температурах доплеровская ширина линий легких элементов велика. Так, доплеровская ширина водородной линии H_β ($\lambda = 486,1$ нм) при 5000 К составляет 0,025 нм. Самым тяжелым элементом, используемым в источниках света, является ртуть ($\mu = 200$). В видимой области спектра при $T = 5000$ К линии ртути имеют доплеровскую ширину порядка 10^{-3} нм [9].

Допплеровская ширина линии, как правило, на два порядка превышает естественную ширину.

Лоренцевское уширение вызвано взаимодействием между излучающими или поглощающими частицами и посторонним газом. При столкновении частиц их энергетические уровни расщепляются, изменяется фаза колебаний и время жизни возбужденного состояния. Это приводит к уширению спектральных линий.

Для лоренцевского уширения линий характерны закономерности:

1. Рост давления увеличивает ширину, сдвигает максимум относительно исходного положения и формирует асимметрию контура. Для конденсированных сред, из-за сильных межмолекулярных взаимодействий, уширение достигает 10 нм.
2. Изменение полуширины линии и сдвиг максимума пропорциональны давлению постороннего газа.
3. Различные газы имеют различную способность к уширению и сдвигу линий.

Лоренцевское уширение может быть определено из уравнения:

$$\Delta\lambda_L = 5 \cdot 10^9 \frac{\sigma^2 p}{\sqrt{\mu T}} \lambda^2, \quad (2.29)$$

где p – давление газа (в барах), σ – эффективное сечение столкновения (в см^2), λ – длина волны в см, μ – атомный вес излучающей частицы.

Спектральная линия при столкновениях уширяется несимметрично, происходит ее смещение, пропорциональное давлению. Так, резонансная линия натрия $\lambda = 589,0$ нм при давлении азота, равном 10 мм рт. ст., имеет лоренцевскую ширину $\Delta\lambda_L = 0,00018$ нм и смещение 0,00007 нм (160 и 63 МГц). При атмосферном давлении азота ширина этой линии составляет 0,014 нм, а смещение - 0,005 нм (12,0 и 4,8 ГГц) [1].

Доплеровский и лоренцевский контуры различны по форме.

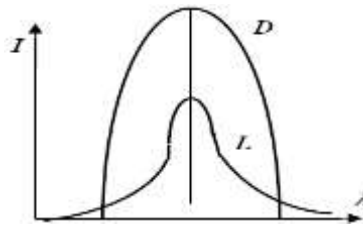


Рис. 2.7. Формы доплеровского и лоренцевского уширений линий спектра

Если оба фактора действуют одновременно, то центр линии определяется в основном доплеровским, а края – лоренцевским уширением.

При столкновениях однородных частиц между ними возникает сильная резонансная связь и происходит перераспределение энергии от излучающего атома к невозбужденному. Колебания излучающего атома ослабляются, что приводит к расширению линий. **Резонансное уширение** спектральной линии:

$$\Delta\lambda_p = \frac{2e^2}{3\pi m\lambda} f \frac{p}{kT}, \quad (2.30)$$

где e и m – заряд и масса электрона, p – давление, f – сила осциллятора.

Наибольшее резонансное уширение наблюдается на резонансных линиях, так как для них силы осцилляторов наиболее велики. Резонансное уширение линий обычно несимметрично. Уширение, вызванное резонансными взаимодействиями, в десятки и более раз превышает уширение, обусловленное посторонними атомами при том же давлении. Например, при давлениях меньше 10 мм рт. ст. резонансная ширина линий может достигать до 0,002 нм (при $\lambda = 500$ нм) [1].

Штарковское уширение линий связано с тем, что под действием электрического поля в плазме энергетические уровни атомов расщепляются, и линии приобретают сложную структуру, зависящую от природы уровней и величины поля.

Если электрическое поле в плазме неоднородно, в различных точках плазмы штарковское расщепление уровней оказывается различным, в результате чего линия приобретает сложный вид.

Если излучающий элемент находится в магнитном поле, то его энергетические уровни расщепляются на ряд подуровней. Возникает уширение, определяемое **эффектом Зеемана**, пропорциональное величине магнитного поля.

Важным фактором, определяющим контур спектральной линии, является **реабсорбция излучения**. Квант света, испущенный возбужденным атомом (ионом, молекулой) может до выхода из среды поглотиться таким же атомом, который находится в более низком энергетическом состоянии. При увеличении концентрации атомов число поглощаемых и теряемых таким образом квантов вырастает быстрее, чем число испускаемых квантов. Интенсивность линии растет медленнее, чем концентрация атомов в плазме. Линия при самопоглощении уширяется, а максимум ее снижается (рис. 2.8). Меньше других подвергаются самопоглощению и самообращению линии ионов.

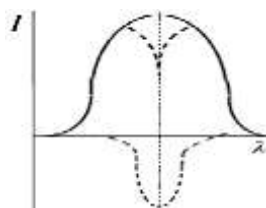


Рис. 2.8. Контур линии, испытывающей самопоглощение

2.2.1.1.1. Источники возбуждения эмиссии

В простейшем случае атомизатором в спектральном анализе может служить *пламя* (температура до 2000 К). Для достижения более высоких температур используют атомизаторы на основе дугового, искрового и ВЧ разрядов.

Простейшим источником возбуждения спектра является *дуга постоянного тока*. Расстояние между электродами равно 1–3 мм. Дугу постоянного тока зажигают кратковременным контактом электродов. Далее разряд поддерживается за счет эмиссии с раскаленного катода. Напряжение 30–70 В, сила тока 5–20 А.

Прохождение постоянного тока от катода к аноду, нагревающихся до высоких температур после возбуждения разряда, обусловлено эмиссией электронов с поверхности катода. Электроны движутся в плазме к аноду и бомбардируют его под действием электрического поля. Положительные ионы, образующиеся в плазме в результате столкновения быстро летящих электронов с атомами испарившегося вещества электродов и газов воздуха, движутся к катоду, бомбардируют его и тем самым поддерживают эмиссию электронов.

Температура дуговой плазмы зависит от материала электродов и ионизационного потенциала газа в межэлектродном пространстве. Наиболее высокая температура плазмы ≈ 7000 К для угольных электродов, для дуги с медными электродами она составляет примерно 5000 К.

В угольной дуге постоянного тока возбуждаются спектры почти всех элементов, за исключением неметаллов, характеризующихся высокими потенциалами возбуждения.

Дуга переменного тока представляет собой газовый разряд между электродами, полярность которых меняется 100 раз в секунду при напряжении источника 2000–5000 В, и силой тока 1–5 А. Распространен источник в виде дуги переменного тока с высокочастотным поджигом.

Температура разряда в такой дуге несколько больше, чем в дуге постоянного тока, а спектр может содержать линии большего числа элементов. Длительное воздействие разряда на электроды и пробу способствует сильному их разогреву и благоприятствует поступлению материала пробы в зону возбуждения. Температура дуговой плазмы составляет 6500–8000 К. Сочетание высокой температуры плазмы и пробы обеспечивает возможность анализа тугоплавких материалов.

Искровой разряд, по сравнению с дуговым, в значительно меньшей степени приводит к нагреву электродов, в результате чего практически не происходит фракционного испарения пробы. Широко применяется в количественном анализе металлов, сплавов, в том числе и легкоплавких, а также растворов.

Энергию, необходимую для разряда, можно накопить на конденсаторе двумя способами: при небольшой емкости конденсатора и высоком напряжении или при напряжении 220 В, но включив в схему конденсатор большой емкости. В соответствии с этим различают высоковольтную и низковольтную искру.

Принцип работы высоковольтной конденсированной искры. Энергия разряда (энергия, конденсатора к моменту пробоя) задается напряжением пробоя между электродами.

В процессе разряда электроды обгорают, меняется их форма и расстояние между ними, поверхность электродов покрывается оксидной пленкой. Поэтому изменяется напряжение пробоя аналитического промежутка. Эти неконтролируе-

мые изменения напряжения вызывают соответствующие неконтролируемые изменения энергии разряда, что в приводит к изменению интенсивности линий и фона. Поэтому в схему стабилизированной высоковольтной искры включен вспомогательный разрядный промежуток со стабильными параметрами, где напряжение пробоя задающего промежутка постоянно.

Принцип работы низковольтной конденсированной искры. Рабочая часть схемы представляет собой колебательный контур, питающийся от сети переменного тока напряжением 220 В. Вспомогательная часть схемы (активизатор) периодически создает на электродах высокое напряжение, необходимое для пробоя аналитического промежутка. Благодаря существенному увеличению емкости в основном контуре низковольтной искры по сравнению с высоковольтной при одном и том же значении накопленной к моменту пробоя энергии продолжительность импульса тока в ней значительно больше.

Часто применяют плазмотроны с *индуктивно связанной плазмой* (ИСП). Для получения индуктивно-связанной плазмы используют высокочастотный (ВЧ) генератор с рабочей частотой 13–56 МГц.

Для получения плазмы аргон с небольшой скоростью подают в кварцевую трубку, помещенную внутри высокочастотной индукционной катушки, где он нагревается до высокой температуры в высокочастотном переменном индукционном поле. Витки индукционной катушки выполнены из медных водоохлаждаемых трубок. Переменный ток, пропускаемый через спираль, создает магнитное поле вокруг катушки и в потоке газа, проходящем по кварцевым трубкам. Для возбуждения ИСП используют кратковременный разряд ВЧ искры, который вызывает ионизацию инертного газа. ВЧИ-плазма имеет температуру от 10000 до 6000 К.

Исследуемое вещество в виде мелких капелек раствора подается в плазму потоком аргона. Плазменная горелка окружена 2-3 витками индукционной катушки, питаемой от ВЧ генератора. Внутри горелки поступает аргон. Начальная ионизация газа создается искровым разрядом. В газ в горелке разогревается до 10000 К.

ИСП горелка состоит из трех концентрических кварцевых трубок. Для создания плазмы используется внешний поток аргона. Вспомогательный газ пропускается через среднюю трубку и служит для локализации плазмы. Во внутреннюю трубку подается газ, в среде которого осуществляется распыление пробы и введение ее в плазму. В поперечном сечении разряд имеет форму тора.

Для большинства элементов в этих условиях достигается высокая степень ионизации. За счет высокой температуры и длительного времени пребывания в плазменной зоне возбуждаются даже тугоплавкие образцы, такие, как бор, цирконий, уран, ниобий, вольфрам.

Ионизация происходит в центральном аксиальном канале, а число возбужденных частиц в периферийной оболочке относительно мало, поэтому возбужденный объект анализа ведет себя как оптически тонкий излучающий источник. Вследствие этого самопоглощение, как правило, мало и градуировочные зависимости линейны в диапазоне нескольких порядков величин. Такой диапазон высокой линейности позволяет определять элементы матрицы и микрокомпоненты без разбавления или многократного распыления (до 10^{-2} мкг/л).

Методом ИСП анализируют преимущественно растворы.

2.1.1.2.3. Основные типы газоразрядных источников излучения

Газоразрядные источники света для спектроскопии можно разделить на 3 группы, различающиеся давлением в колбе, выделяемой с единицы длины газового столба мощностью и видом спектра (табл. 2.1).

Источники света с тлеющим и ВЧ разрядом. Наиболее прост в изготовлении источник света с тлеющим разрядом в виде стеклянной трубки с двумя накаливаемыми металлическими электродами, наполненный газом при давлении 1–10 мм рт. ст. Ток разряда 1–100 мА и при напряжении между электродами 0,5–2 кВ. Обычно используется свечение положительного столба. Уширение большинства линий в основном имеет доплеровский характер, а при больших токах может преобладать штарковское уширение.

Близким по оптическим свойствам к тлеющему разряду является ВЧ разряд (частота 10 МГц - 10 ГГц). В ВЧ разряде электроны под действием электрического поля совершают периодические колебания, эффективно возбуждая атомы газа. ВЧ разряд может быть безэлектродным.

Получили распространение ВЧ спектральные безэлектродные лампы, представляющие собой стеклянные или кварцевые баллоны диаметром 1–2 см, наполненные инертным газом до давления 1–2 мм рт. ст., в которые добавлено небольшое количество легко испаряемого металла – Na, Rb, Hg. Труднолетучие элементы (как Ag, Cr, Fe) вводят в лампы в виде легколетучих хлоридов или иодидов. В работающей лампе газ разогревается до 400–500 К.

При малых мощностях ВЧ разряда свечение линий металлов сосредоточено в тонком пристеночном слое толщиной ~1 мм и практически не реабсорбировано. В центре лампы светится инертный газ. При повышении тока разряда до 80–100 мА различие зон исчезает. Благодаря низким потенциалам ионизации металлов, по сравнению с инертным газом, линии последнего в излучении лампы ослабляются, а линии металлов становятся ярче, уширяются и начинают самопоглощаться.

Разряд в полой катодной лампе представляет собой разновидность тлеющего разряда с катодом в виде полости, поперечные размеры которой сравнимы с протяженностью прикатодной области разряда при том же давлении. В основе работы этих ламп лежат процессы возбуждения атомов при низкой температуре. По этой причине ширина линий спектра лампы меньше, чем ширина атомных линий поглощения. Катод изготавливают из высокочистого металла или нескольких металлов.

Распределение электронов по скоростям в полой катодной лампе отличается от максвелловского и характеризуется наличием избытка быстрых электронов. Поэтому яркими оказываются спектральные линии с высокими потенциалами возбуждения, например, в спектре аргона линии ArII.

Эффект полого катода имеет место в области давлений газа 0,01–3 мм рт. ст. Уширение линий в полой катодной лампе в основном доплеровское, и невелико, так как температура газа в разряде мала. Резонансное уширение оказывается большим только для резонансных линий атомов. Концентрация заряженных частиц в полой катодной лампе (10^{12} – 10^{14} см⁻³) больше, чем в тлеющем разряде. Ширина резонансных линий реальных ламп в зависимости от элемента составляет 0,001–0,005 нм [9].

Газоразрядные источники низкого давления с непрерывным спектром. В водороде и инертных газах газовый разряд излучает не только отдельные спектральные линии, но и непрерывный спектр (континуум), расположенный в УФ об-

ласти спектра. Водородные лампы излучают непрерывный спектр в области 500–170 нм и многолинейчатый – в области 170–90 нм (рис. 2.11). В этой области спектра находится континуум рекомбинационного излучения атомов водорода, расположенный за границей бальмеровской серии (при $\lambda < 364,6$ нм), а также непрерывное излучение, возникающее при переходах молекул H_2 в неустойчивое состояние с последующей диссоциацией и захватом свободного электрона.

Чаще всего используются два типа ламп: дейтериевые лампы для УФ области и галогеновые лампы для видимой и ближней ИК области (320–2500 нм).

Трубки с тлеющим разрядом имеют малую поверхностную яркость. Дуговые водородные лампы можно считать точечным источником излучения с большой поверхностной яркостью. Дейтериевые лампы на 30–50 % эффективнее водородных в области спектра от 250 до 190 нм. Лампы с Ne, Ar, Kr и Xe дают континуумы, смещенные в коротковолновую область. Эти спектры возникают при электронных переходах в эксимерах инертных газов, существующих в разряде.

Ртутные лампы высокого и сверхвысокого давления. Ртуть имеет небольшое число ярких спектральных линий. Упругость паров ртути достаточно высока, что позволяет создавать лампы с давлением паров от 10^{-3} мм рт. ст. до сотен атмосфер. Лампы трубчатой или шаровой формы. Лампа наполнена Ar до давления в несколько мм рт. ст. Количество жидкой ртути дозировано так, чтобы при рабочей температуре вся ртуть испарилась, и создалось давление паров 1–1,2 атм.

Разряд горит вначале в атмосфере аргона. При постепенном испарении ртути разряд стягивается в шнур, повышается его яркость, и примерно через 5 мин после включения развиваются стабильные условия горения. Во время работы лампы кварцевая колба нагрета до температуры 700–750 К. Температура разряда в лампе на оси достигает 6000–6500 К.

Излучение ламп ПРК содержит резонансные самообращенные линии 185 и 253,7 нм, а также ряд УФ и видимых линий. Важными в спектре ламп ПРК являются линии 313 нм и 366 нм. В ИК области спектр излучения ламп ПРК непрерывен до $\lambda = 2$ мкм. Происхождение этого континуума связывают с излучением электронов в тормозящем поле ионов.

В **газовых лампах сверхвысокого давления (СВД)** (Ar, Kr, Xe) начальное давление в колбе 20 атм, напряжение зажигания - до 10 кВ. Разряд в них устанавливается почти мгновенно. При разогревании лампы давление в колбе возрастает примерно до 40 атм. Излучение газовых ламп СВД имеет сплошной спектр с отдельными спектральными линиями. Наибольшую долю сплошного спектра обеспечивает Xe. В видимой части спектр излучения ксеноновых ламп близок к солнечному. Xe лампы СВД дают непрерывное УФ излучение, по мощности превышающее излучение водородных ламп.

Импульсные лампы предназначены для получения вспышек длительностью 10^{-2} – 10^{-6} с. Лампа имеет трубчатую, спиральную или шаровую колбу с массивными электродами, наполненную Xe до давления в несколько десятков или сотен торр. Импульсный разряд в лампе характеризуется высокой температурой газа (до десятков тысяч градусов), высокой степенью ионизации газа и высоким давлением. При малой мощности спектр излучения близок к спектру ксеноновых ламп сверхвысокого давления. Мощные импульсные лампы в видимой области приближаются к черному излучению.

2.1.2. Фильтрация излучения

Для получения спектров используют монохроматоры и спектрометры. Монохроматоры выделяют узкие спектральные интервалы. Спектрометры регистрируют излучение широкого диапазона.

Большинство спектральных приборов состоят из следующих частей:

- входная щель S_1 , вырезающая узкий прямоугольный пучок;
- входной объектив O_1 для формирования параллельного потока;
- фильтрующий или диспергирующий элемент D (призма, дифракционная решетка или светофильтр);
- объектив O_2 , фокусирующий поток излучения на выходной щели;
- выходная щель S_2 , вырезающая из выходного светового потока пучок лучей желаемой спектральной ширины (располагают в фокусе P объектива O_2).

На поверхности P получают монохроматические изображения входной щели, совокупность которых образует спектр.

Схемы призмных и решеточных монохроматоров приведены на рис. 2.17.

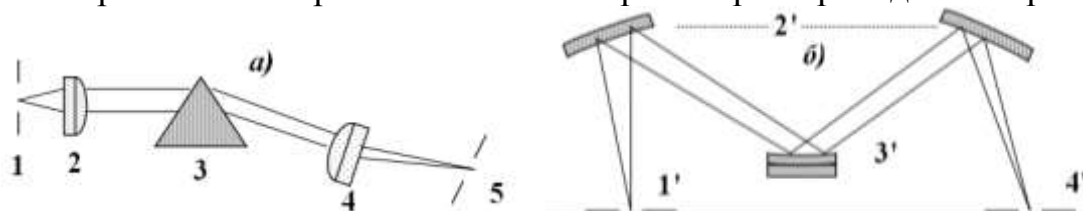


Рис. 2.17. Схемы монохроматоров. а – на основе призмы; б – на основе отражающей дифрешетки. 1 – входная щель, 2, 4 – линзы, 3 – призма, 5 – выходная щель в фокальной плоскости, 1' – входная щель, 2' – зеркала, 3' – дифракционная решетка, 4' – выходная щель

Спектр представляет собой перевернутые изображения входной щели. Рассмотрим основные характеристики монохроматоров.

Увеличение – отношение линейных размеров геометрического изображения щели к линейным размерам щели. Искажения, вызванные аберрациями или дифракцией света на деталях прибора, в расчет не принимаются.

Увеличение равно отношению фокусного расстояния фокусирующего объектива f_2 к фокусному расстоянию объектива коллиматора f_1 .

$$N = \frac{f_2}{f_1}. \quad (2.31)$$

Обычно в приборах f_1 не очень отличается от f_2 , поэтому увеличение N большинства спектральных приборов мало отличается от единицы.

Линейной дисперсией называют отношение линейного расстояния Δl между двумя спектральными линиями близкой длины волны к разности их длин волн $\Delta \lambda$:

$$D_l = \frac{\Delta l}{\Delta \lambda}. \quad (2.33)$$

Угловой дисперсией называют угловое расстояние $\Delta \varphi$ между двумя линиями:

$$D_\varphi = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda}. \quad (2.34)$$

Рассмотрим рис. 2.18. Угол $\Delta \varphi$ очень мал вследствие близких длин волн рассматриваемых линий. Для малых углов можно записать:

$$\operatorname{tg} \Delta \varphi \approx \sin \Delta \varphi \approx \Delta \varphi. \quad (2.35)$$

Следовательно:

$$\Delta l = f_2 \operatorname{tg} \Delta \varphi = f_2 \Delta \varphi. \quad (2.36)$$

Разделив обе части равенства на $\Delta \lambda$, получим:

$$\frac{\Delta l}{\Delta \lambda} = f_2 \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda} \text{ или } D_l = D_\varphi f_2. \quad (2.37)$$

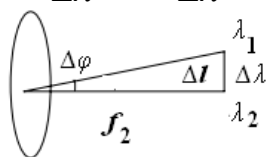


Рис. 2.18. К выводу связи линейной и угловой дисперсии

Таким образом, линейная дисперсия спектрального прибора равна произведению угловой дисперсии диспергирующего элемента на фокусное расстояние фокусирующего объектива.

Для характеристики спектральных приборов часто пользуются величиной обратной линейной дисперсии, показывающей, сколько нанометров укладывается в единице длины спектра.

Разрешающая способность – способность прибора давать раздельное изображение линий близкой длины волны. Чем выше разрешающая способность R , тем более близкие по длине волны линии видны в спектре раздельно и тем более детальное рассмотрение спектра допускает прибор.

$$R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda} \quad (2.38)$$

где $\Delta \lambda$ – разность длин волн двух соседних линий, разрешаемых прибором, λ – средняя длина волны разрешаемых прибором линий.

ЛЕКЦИЯ №3

Теоретическая разрешающая способность R_T характеризует прибор по разрешению, ограниченному только дифракцией света на диспергирующем элементе. По критерию Рэлея, при нормальной ширине щели, две линии одинаковой интенсивности разрешены, когда дифракционный максимум первой приходится на дифракционный минимум второй (рис. 2.19). В этом случае расстояние между центрами линий равно их дифракционной ширине:

$$\Delta l = S_\delta \quad (2.39)$$

Учитывая, что $S_\delta = \frac{\lambda}{D} f_2$, а $\frac{\Delta l}{\Delta \lambda} = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda} f_2$, получаем $\Delta \lambda \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda} f_2 = \frac{\lambda}{D} f_2$ Поэтому:

$$\frac{\lambda}{\Delta \lambda} = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \lambda} D = D_\varphi D = R_T \quad (2.40)$$

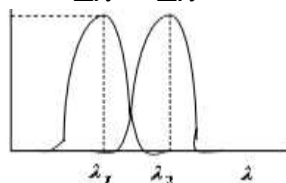


Рис. 2.19. К объяснению критерия Рэлея

Разрешающая способность спектрального прибора равна произведению угловой дисперсии на действующее отверстие диспергирующего элемента.

Светосила характеризует освещенность, которую создает оптическая система в плоскости изображения спектра и определяется:

$$L = d^2 : f^2, \quad (2.41)$$

d – диаметр входного объектива камеры спектрометра, f – фокусное расстояние.

Для получения наибольшей светосилы следует выбирать прибор с наиболее короткофокусной камерой. Обычно относительное отверстие спектральных приборов средней дисперсии бывает порядка 1/5–1/25.

Уширение спектральных линий. Ширина линии зависит от ширины щели спектрального прибора. Однако уменьшение ширины щели не всегда приводит к уменьшению ширины спектральной линии. Практически геометрическое изображение щели можно получить только при достаточно широких щелях. При узких щелях изображение получается шире геометрического, и ширина линии перестает зависеть от ширины щели (рис. 2.20).

Основной причиной уширения спектральных линий при узких щелях является дифракция света на оптических деталях прибора. Минимальную ширину спектральной линии, которую можно достичь на данном приборе, называют дифракционной шириной линии S_δ .

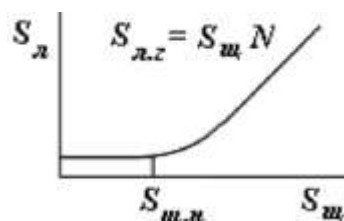


Рис. 2.20. Зависимость ширины спектральной линии от ширины щели

Дифракция тем заметнее, чем меньше размеры препятствия. В спектральном приборе световой поток, идущий от щели, ограничен размерами оптических деталей, причем наименьшие размеры имеет диспергирующий элемент. Монохроматический пучок света, идущий от одной точки щели, вследствие дифракции на призме выходит из нее расходящимся на угол дифракции 2φ (рис. 2.21).

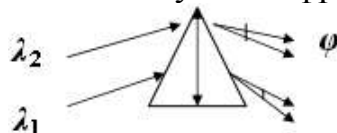


Рис. 2.21. Действующее отверстие призмы

Величина этого угла тем меньше, чем больше сечение призмы, называемое действующим отверстием D , и чем меньше длина волны:

$$\sin \varphi \approx \varphi = \frac{\lambda}{D} \quad 2\varphi = \frac{2\lambda}{D}. \quad (2.42)$$

С помощью объектива пучок света фокусируется в круг диаметром:

$$d = 2\varphi \cdot f_2. \quad (2.43)$$

Интенсивность в центре круга максимальна и уменьшается по направлению к краям, доходя до нуля. Из кругов строится изображение всей щели с шириной, равной диаметру круга, т.е.:

$$2\varphi f_2 = \frac{2\lambda}{D} f_2 \quad (2.44)$$

За дифракционную ширину спектральной линии принимают полуширину

дифракционного изображения щели:

$$S_{\delta} = \frac{2\varphi}{2} f_2 = \varphi f_2 = \frac{\lambda}{D} f_2 \quad (2.45)$$

Ширину щели, при которой ширина спектральной линии достигает своего минимума, называют **нормальной шириной щели**. Если щель уже нормальной, то дифракционная ширина спектральной линии выходит за пределы ее геометрической ширины (рис. 2.22а).

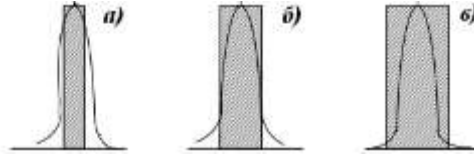


Рис. 2.22. Сопоставление дифракционной и геометрической ширины спектральной линии при различной ширине щели. а) $S_{щ.} < S_n$, б) $S_{щ.} = S_n$, в) $S_{щ.} > S_n$

Чем шире щель, тем меньше дифракционная ширина линии отличается от геометрической, так как меньше выступает за контуры геометрического изображения линии. При нормальной ширине щели геометрическая и дифракционная ширина линии равны (рис. 2.22б).

При щелях шире нормальной геометрическая ширина линии превосходит дифракционную (рис. 2.22в). В этом случае спектральная линия воспринимается только как геометрическое изображение щели. Для расчета нормальной ширины щели приравняем геометрическую и дифракционную ширину линии:

$$S_z = S_{\delta}, S_n = \frac{f_2}{f_1} = f_2 \frac{\lambda}{D} \quad (2.46)$$

Отсюда:
$$S_n = f_1 \frac{\lambda}{D}. \quad (2.47)$$

При нормальной ширине щели достигается максимум использования теоретической разрешающей способности спектрального прибора.

2.1.2.1. Призмы

Если на призму под некоторым углом направить свет сложного состава, то в самой призме и на выходе из нее он распадается на ряд пучков, каждый из которых содержит параллельные лучи одной длины волны. Мерой эффективности разложения света по длинам волн является угловая дисперсия, показывающая, насколько сильно изменяется угол между двумя ближайшими лучами с изменением длины волны. Ход лучей в призме приведен на рис. 2.24.



Рис. 2.24. Ход лучей в трехгранной призме

Угол выхода из призмы:

$$\varepsilon = \arcsin \left[\cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \left(n^2 \sin^2 \beta \right) \right]. \quad (2.49)$$

Отклонение луча (по часовой стрелке) в плоскости рисунка составит:

$$\eta = \alpha + \varepsilon - \beta \quad (2.48)$$

Луч, входящий в призму под углом $\beta = \arcsin n \times \sin \frac{\alpha}{2}$ покидает ее симметрично ($\beta = \varepsilon$). При этом минимальное отклонение луча:

$$\eta_{\min} = \alpha - 2\beta. \quad (2.50)$$

Отсюда получаем:

$$\sin \frac{\alpha - \eta_{\min}}{2} = n \sin \frac{\alpha}{2}. \quad (2.51)$$

Симметричному прохождению пучка света соответствует установка призмы в минимуме отклонения. При этом угловая дисперсия призмы:

$$D_{\varphi} = \frac{2 \sin [0.5\alpha]}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 [0.5\alpha]}} \frac{dn}{d\lambda} \quad (2.52)$$

где $dn/d\lambda$ – дисперсия показателя преломления материала призмы.

Чем больше дисперсия показателя преломления при данном преломляющем угле призмы, тем больше ее угловая дисперсия.

Угловая дисперсия призмы в коротковолновой области спектра больше, чем в длинноволновой. Угловая дисперсия тем выше, чем больше преломляющий угол.

Однако по мере увеличения преломляющего угла возрастает потеря света при его отражении от преломляющих граней. При слишком большом преломляющем угле может даже наступить полное внутреннее отражение света от выходной грани и свет из призмы не выйдет. Оптимальным преломляющим углом призмы, при котором достигается достаточная угловая дисперсия, но потеря света еще незначительна, является угол в 60° [1].

Для призмы существенны aberrации, связанные с наличием в падающем световом потоке непараллельных лучей. Различают aberrации из-за непараллельности лучей, лежащих в плоскости главного сечения (меридиональной плоскости прибора) и непараллельности лучей в сагиттальной плоскости (перпендикулярной к плоскости дисперсии).

Лучи, вышедшие из верхней точки входной щели, после коллиматора дают параллельный пучок, составляющий угол γ с меридиональной плоскостью. Сечение призмы плоскостью с таким наклоном дает треугольник с преломляющим углом, большим ε . В результате, для лучей, исходящих из верхней и нижней точек входной щели, возрастает угол отклонения δ и дисперсия $d\delta/d\lambda$. Это приводит к тому, что прямая входная щель изображается на выходе отрезком параболы, лежащей в фокальной плоскости и изогнутой в коротковолновую сторону.

Диспергирующие системы, состоящие из нескольких **склеенных призм**, применяют для получения большей угловой дисперсии и (или) для получения желаемого угла отклонения лучей в видимой части спектра. Склеиваемые призмы изготавливают из различных сортов оптического стекла с разными n и $dn/d\lambda$. В УФ и ИК областях применение склеенных призм затруднено – слабая прозрачность клеев. Широко распространены **схема Водсворта, призма Корню**.

2.1.2.2. Дифракционные решетки

Если на пути световой волны имеется непрозрачная преграда, происходит огибание волной преграды (дифракция) - свет отклоняется от прямой.

Края щели спектрального прибора являются преградой, и свет выходит из щели расходящимся пучком. Параллельные пучки света, идущие от разных точек щели, собираются линзой в точки и интерферируют. Разность фаз возникает вследствие того, что лучи одного направления проходят до места встречи разные расстояния. Если разность хода двух встретившихся в данной точке лучей равна четному числу полуволн, фазы одинаковые и результатом интерференции будет сложение интенсивности света. Условие максимума при интерференции:

$$\Delta = n \lambda . \quad (2.53)$$

Дифракционная решетка представляет собой пластинку с равномерно нанесенным рядом параллельных штрихов. В прозрачной решетке штрихи наносят на поверхности плоскопараллельной пластинки из прозрачного материала, а в отражательных – на зеркальной поверхности (рис. 2.30). Для спектроскопии чаще используются отражательные решетки.

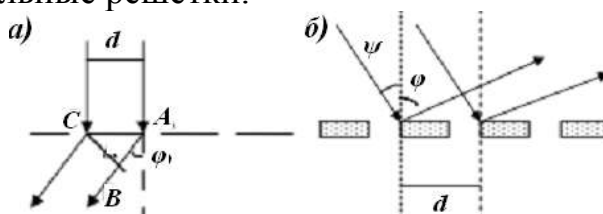


Рис. 2.30. Схема дифракционной решетки: а – прозрачной; б – отражательной

Форма поверхности, расположение штрихов, форма и профиль штриха могут быть различными в зависимости от назначения решетки. Применяются плоские и вогнутые отражательные решетки.

Поверхность отражающего штриха обычно делают наклонной к плоскости решетки для увеличения интенсивности пучка, дифрагирующего в нужном направлении. Такие решетки называют решетками с профилированным штрихом, или решетками с концентрацией света (рис. 2.31). Прозрачные решетки с большими отношениями шага решетки d к длине волны, а также небольшой угол блеска β называют *эшелеттами*. Эшелетты содержат 2400–3600 штрихов на миллиметр и предназначены для работы в сравнительно невысоких порядках дифракции (5–10) в ИК – области [10].

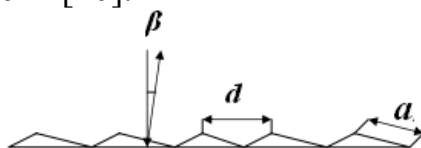


Рис. 2.31. Решетка с профилированным штрихом:
 a – ширина штриха, d – постоянная решетки, β – угол блеска [1]

Для решеток-эшелетов высокое разрешение достигается за счет большой плотности штрихов и большого расстояния до фокальной плоскости. Разрешение решеток такого типа составляет примерно 0,012 нм в первом и 0,006 нм во втором порядке отражения в области длин волн 170–350 нм. Обратная линейная дисперсия составляет около 0,4 нм/мм в первом и 0,2 нм/мм во втором порядке.

Значительно более высоким разрешением обладают решетки типа *эшелле*. В

эшелеттах углы отражения и интерференции достаточно велики, а в эшелле значительно меньше. Угол блеска для решеток-эшелле существенно больше.

Для решеток-эшелле угол падения ψ и угол отражения φ близки. Условие возникновения интерференционного минимума:

$$n\lambda = 2d \sin \beta. \quad (2.54)$$

В решетках-эшелле высокое разрешение достигается путем выбора угла β и использования высоких порядков n . Использование высоких (выше 80) порядков отражения и обусловленная этим чрезвычайно высокая дисперсия приводят к сильному перекрыванию излучения различных длин волн. Поэтому возникает необходимость предварительного выделения участка спектра, для чего совместно с решеткой-эшелле используют призму.

Угловая дисперсия тем больше, чем больше порядок спектра и меньше шаг решетки: $D_\varphi = \frac{n}{d \cos \varphi}$. Разрешающая способность решетки определяется как

$R = n \cdot N$, где N – общее число штрихов решетки.

Вогнутые поверхности применяют, когда необходимо предельно уменьшить количество элементов спектрального прибора для минимизации потерь интенсивности. В вакуумной УФ – области спектра ($\lambda < 120$ нм), где отсутствуют прозрачные материалы, а коэффициенты отражения не превышают 5–25 %, широко применяются оптические схемы, не содержащие коллиматоров. В этом случае дифракционная решетка и разлагает спектр и фокусирует его.

Рассмотрим интерференцию отдельных волн, испытавших дифракцию на соседних отражающих полосках в плоскости главного сечения, перпендикулярного штрихам решетки.

Интерференционные максимумы будут наблюдаться в тех направлениях, для которых разность хода соседних лучей окажется равна целому числу волн, т.е. положение максимумов должно определяться формулой (2.55) для прозрачной решетки и (2.56) для отражательной:

$$n\lambda = d \sin \varphi, \quad (2.55)$$

$$d(\sin \varphi - \sin \psi) = n\lambda, \quad (2.56)$$

где d – шаг решетки (суммарная ширина отражающего и неотражающего участков), ψ – угол падения, φ – угол дифракции, n – порядок дифракции.

При $\sin \varphi = \sin \psi$ получим $n = 0$, "нулевой" порядок (зеркальное отражение). При $n \neq 0$ угол дифракции зависит от длины волны, что позволяет применять решетку в качестве диспергирующего элемента.

Дифракционные приборы дополняют фильтрами или призмным прибором невысокого разрешения для выделения излучения нужного порядка.

2.1.2.3. Способы фильтрации излучения

По виду спектральной характеристики фильтры разделяются на полосовые и отрезающие (рис. 2.32). Параметрами **полосового** фильтра являются прозрачность в максимуме T_{max} , рабочая длина волны λ_0 , ширина полосы $\delta\lambda$ на половине максимальной прозрачности, прозрачность T_ϕ за пределами полосы (фон) и контрастность, выражаемая отношением T_{max}/T_ϕ .

$\lambda_0/\delta\lambda$ называется **разрешающей способностью**.

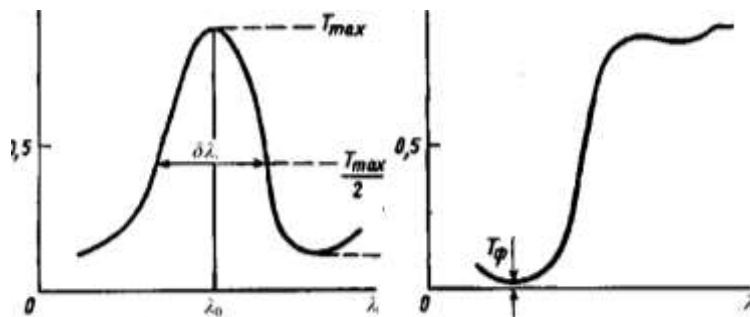


Рис. 2.32. Спектральные характеристики фильтров: а – полосового; б – отрезающего

Для средних и хороших по разрешению спектральных приборов типичны значения $\lambda_0/\delta\lambda = 10^3-10^5$, для приборов высокой разрешающей силы – 10^5-10^7 [9].

Для *отрезающих* фильтров кроме длины волны перехода от прозрачности к непрозрачности важной величиной является крутизна спектральной характеристики. Отрезающие фильтры широко используют для устранения коротковолнового излучения, а также в комбинации с интерференционными фильтрами.

По принципу действия фильтры делятся на две основные группы.

К первой группе относят **абсорбционные** фильтры. Поглощение излучения может приводить к нежелательному нагреву и к фотохимическим и механическим превращениям. Поэтому поглощающие фильтры следует оберегать от излишнего облучения. Фильтры для ослабления излучения характеризуются оптической плотностью $D = -\lg T$.

Действие фильтров второй группы основано на пространственном перераспределении излучения за счет оптических явлений: **дисперсии, отражения, интерференции**. Характеристики этих фильтров критичны к направленности светового потока. Для обеспечения хороших параметров такие фильтры располагают в параллельном пучке лучей.

2.1.2.3.1. Абсорбционные фильтры

Основными преимуществами использования абсорбционных фильтров (светофильтров) являются их сравнительно низкая стоимость и малый размер, удобный для миниатюризированной аппаратуры.

Среди светофильтров различают газовые, жидкие и твердотельные. Светофильтр выделяет из исследуемого излучения участок шириной $\Delta\lambda$, называемый полосой пропускания. Эффективная спектральная ширина пропускания абсорбционного светофильтра составляет около 50 нм [1].

Белые светофильтры, изготовленные из увиолевых стекол различных сортов, прозрачны в ультрафиолетовой области спектра. Стекланные светофильтры могут быть также использованы для устранения излучения ИК диапазона (СЗС). Для исключения видимого излучения и пропускания инфракрасного используют стекла ИКС, окрашенные солями висмута, кадмия и сурьмы. Граница прозрачности таких фильтров ($\lambda \approx 3$ мкм) определяется пропусканием стекла. В более далекой ИК области прозрачны стекла, отличающиеся от обычных силикатных стекол отсутствием кремния или кислорода, поликристаллические керамики, а также полупроводники и кристаллы.

Жидкостные поглощающие фильтры могут быть изготовлены из подходящих соединений - раствор CuSO_4 пропускает излучение в синей области спектра.

2.1.2.3.2. Дисперсионные фильтры

Дисперсионный светофильтр представляет собой слой, состоящий из взвеси мелких частиц вещества в другом веществе. Если кривые дисперсии этих двух веществ пересекаются при некоторой длине волны λ_0 (рис. 2.34), излучение этой длины волны проходит через слой, как через однородное вещество. Излучение других длин волн рассеивается.

Форма полосы пропускания дисперсионного фильтра зависит от крутизны пересекающихся кривых дисперсии, а также от размеров частиц. Наилучшие характеристики фильтров достигаются в случае, если кривые дисперсии частиц и среды имеют в точке пересечения сильно различающиеся наклоны, а размеры частиц сравнимы с длиной волны. Величина $\lambda_0/\delta\lambda$ для фильтров с круто пересекающимися кривыми дисперсии компонент в большинстве случаев составляет 5–10.

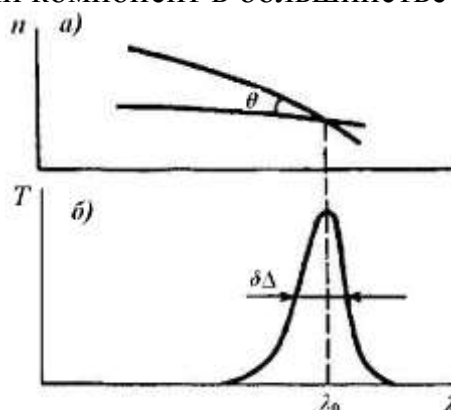


Рис. 2.34. а – участки кривых дисперсии двух веществ, составляющих светофильтр; б – кривая пропускания светофильтра

2.1.2.3.4. Интерференционные фильтры

Широкое распространение получили интерференционные светофильтры, состоящие из двух параллельных частично прозрачных зеркал с заключенным между ними тонким диэлектрическим слоем (рис. 2.38).

Между двумя полупрозрачными серебряными пленками, укрепленными на стеклянных пластинках, помещают слой фторида магния определенной толщины. Одна часть падающего на поверхность пластинки потока света отражается, а другая проходит через слой фторида магния и попадает на вторую серебряную пленку. Далее одна часть потока отражается и попадает на первую пленку, а другая выходит наружу. Этот процесс повторяется многократно. Если на расстоянии между пленками уместится точно несколько полудлин волн $\lambda/2$, то лучи, совпадающие по фазе, будут усиливаться, а несовпадающие гаситься. Такой светофильтр имеет узкую полосу пропускания (до нескольких нм).

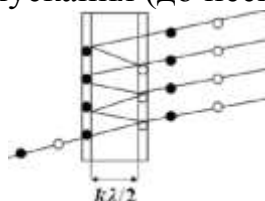


Рис. 2.38. Устройство интерференционного фильтра

Разность фаз соседних интерферирующих лучей с учетом наклонного падения лучей на фильтр равна:

$$2\beta L = 2 \frac{2\pi}{\lambda} nL \cos \varphi, \quad (2.58)$$

где n – показатель преломления вещества между зеркалами.

При равенстве разности хода двух соседних лучей целому числу полуволн, слой является прозрачным:

$$nL \cos \varphi = q \frac{\lambda_0}{2}, \quad q = 1, 2, 3, \dots \quad (2.59)$$

Полоса пропускания обычного интерференционного фильтра имеет острую вершину и далеко простирающиеся "крылья" и по форме похожа на лоренцовский контур. В результате фильтр обладает значительным пропусканием даже на расстоянии от центра, в несколько раз превышающем ширину полосы, и дает сильный фон рядом с выделяемым участком спектра. Фон можно ослабить, поместив два одинаковых светофильтра друг за другом. Прозрачность такой системы равна произведению прозрачностей обоих фильтров.

Ширина полосы контрастных светофильтров составляет 1–2 нм при прозрачности в максимуме 60–70 % и практическом отсутствии фона.

Акустооптические светофильтры предназначены для выделения узкой полосы частот (до 0,1 нм) из широкого спектра и для перестройки ее, во всем видимом диапазоне спектра, путем изменения частоты ультразвука. В этих фильтрах обычно используют дифракцию Брэгга, происходящую при сравнительно высоких частотах звука порядка сотни МГц. Условие для наблюдения дифракции Брэгга:

$$\lambda L / \Lambda^2 > 1, \quad (2d \sin \varphi = n \lambda) \quad (2.62)$$

где λ – световая длина волны, L – длина области взаимодействия света и звука, Λ – длина звуковой волны.

Под действием бегущей звуковой волны в среде образуются периодические изменения показателя преломления, перемещающиеся со скоростью звука. Относительно световой волне эта структура практически неподвижна. Происходящая на звуковой волне дифракция определяется фазовыми сдвигами между волнами, приходящими в точку наблюдения из всех точек объема взаимодействия. Волны, идущие из разных точек среды, оказываются синфазными, и интенсивность рассеянного света становится сравнимой с интенсивностью падающего лишь при выполнении условия фазового синхронизма (условия Брэгга):

$$k + K = k', \quad (2.63)$$

где k , K и k' – волновые векторы падающей, акустической и рассеянной волн. Частота рассеянной волны ω' отличается от частоты падающей ω на частоту звука Ω .

Инерционность определяется временем прохода акустического сигнала по области взаимодействия и составляет несколько микросекунд. Достоинством является также простота сопряжения их с ЭВМ и возможность сканирования частоты по заданной программе. Акустооптические фильтры имеют высокое быстродействие и позволяют перестройку длины волны по заданной программе.

2.3.2.3. Недиспергирующие приборы

Фурье-спектрометры используют явление интерференции оптического излучения с помощью интерферометров: Фабри-Перо, Майкельсона.

В интерферометре Майкельсона (рис. 2.81) [14] поток ИК излучения от ис-

точника 1, модулированный прерывателем 2, делится светоделителем 4 на два пучка. Один из них направляется на зеркало 3, которое может поступательно перемещаться на определенную длину и возвращаться в исходное положение. Отраженный от этого зеркала пучок интерферирует, имея заданную зеркалом 3 разность хода, с пучком, отраженным от неподвижного зеркала 5. Далее излучение фокусируется линзами 6 на приемнике 8, проходя через исследуемый образец, помещенный в кюветное отделение 7. При движении зеркала 3 и интерференции двух пучков широкого спектра на исходной и смещенной частотах происходит поглощение на частотах пробы.

$$f = f_0 \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

Регистрируемая интерферограмма представляет зависимость сигнала от разности хода пучков и является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца. Фурье-преобразование полученной интерферограммы, проводимое на ЭВМ, дает результирующий спектр поглощения исследуемого образца. Спектральный интервал, который доступен для изучения, определяется используемым светоделителем. Для охвата всей ИК области используют несколько сменных светоделителей, которые выполнены в виде металлических сеток, пленок или диэлектрических покрытий на подложках.

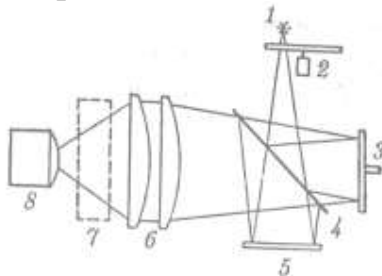


Рис. 2.81. Принципиальная оптическая схема интерферометра Майкельсона

Фурье спектроскопия имеет ряд существенных достоинств. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн. Это преимущество интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнал-шум является лимитирующим фактором.

Во-вторых, разрешающая способность Фурье спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков. Чтобы повысить вдвое разрешение спектра, нужно удвоить длину хода зеркала, что увеличивает время регистрации. Это преимущество обеспечивают следующие достоинства Фурье-спектроскопии:

Фурье-спектроскопия имеет:

- высокую чувствительность и точность измерений интенсивности (при многократном сканировании и накоплении сигнала);
- высокое разрешение (до 10^{-2} см^{-1}) и высокая точность определения λ ;
- возможность быстрого просмотра спектра в широкой области. Время сканирования в интервале несколько сотен см^{-1} не превышает 1 с.

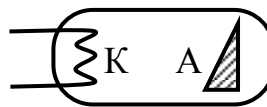
В качестве источников непрерывного ИК излучения обычно используется глобар или штифт Нернста.

ЛЕКЦИЯ №5 4.1.1 Виды рентгеновского излучения

Различают тормозное и характеристическое рентгеновское излучение.

Тормозное рентгеновское излучение. Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения в настоящее время является рентгеновская трубка (рис. 4.1). Трубка состоит из анода (А) и катода (К), которые помещены в металлический или стеклянный корпус с окном для выхода рентгеновского излучения. Анод и катод, находящиеся при высоком вакууме (10^{-3} - 10^{-6} торр), подключаются к источнику напряжения в десятки кВ. Электроны, испущенные раскаленным катодом, ускоряются и попадают на анод. Ускоренные электроны тормозятся на материале анода в результате взаимодействия с электрическими полями электронов и ядер атомов анода. При каждом соударении электрон тормозится, при этом утраченная кинетическая энергия испускается в виде рентгеновского фотона. За одно соударение электрон может потерять любую энергию от нуля до его собственной энергии, что приводит к непрерывному спектру. Типичный спектр тормозного рентгеновского излучения приведен на рис. 4.2.

Рис. 4.1 Схема рентгеновской трубки



Фотоны с минимальной длиной волны λ_0 формируются в тех случаях, когда электроны теряют свою кинетическую энергию за один акт взаимодействия. Длина волны коротковолновой границы зависит от ускоряющего потенциала U_0 :

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU_0}. \quad (4.1)$$

Вероятность испускания фотона возрастает с ростом Z^2 .

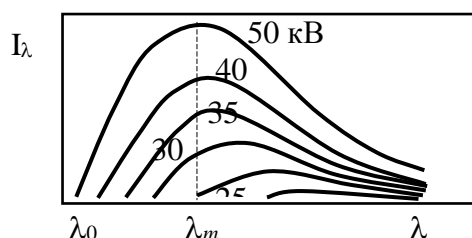


Рис. 4.2 Зависимость спектра тормозного рентгена от напряжения на трубке

Характеристическое излучение - специфично для материала анода.

Электроны атома находятся на К, L, M, N и т.д. оболочках (рис. 4.3). Ближайшая к ядру – К оболочка, последующие оболочки расположены дальше от ядра. Если в оболочке содержится вакансии, то она может быть заполнена, если один из внешних электронов перейдет на оболочку с вакансией. Характеристическое рентгеновское излучение, по Бору-Косселю, обусловлено переходами электронов между внутренними оболочками атома. Вакансия на внутренней оболочке может быть создана за счет соударений электронов, находящихся на этой оболочке, с электронами катодного пучка. В результате происходит выбивание электрона с одного из внутренних слоев и далее на освободившееся место переходит электрон с внешней оболочки атома. Энергия фотона определяется условием:

$$h\nu = E_i - E_j. \quad (4.2)$$

Переход электронов из L-слоя в K-слой (L→K-переход) соответствует излу-

чению самой «мягкой», т.е. наиболее длинноволновой линии K_{α} .

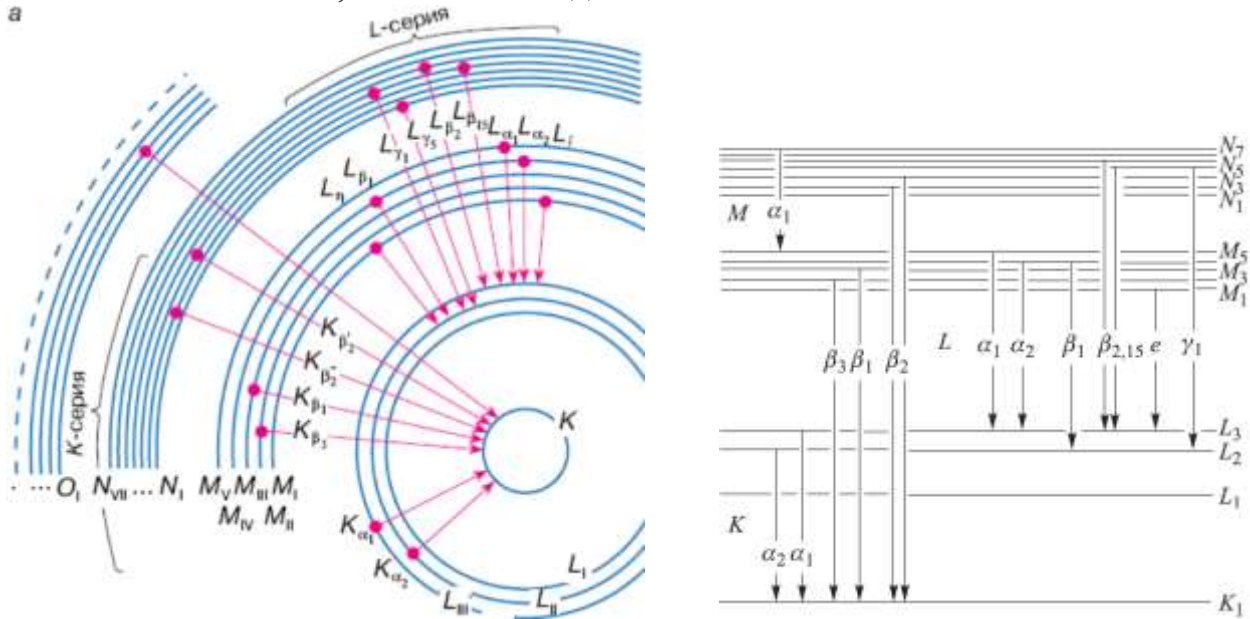


Рис. 4.3 Схема переходов характеристического рентгеновского излучения

Мозли измерил характеристические частоты рентгеновских переходов для 33 элементов. Он обнаружил, что частоты характеристического излучения в пределах какой-либо серии переходов возрастают вместе с увеличением порядкового номера элемента, а именно они пропорциональны величине $(Z - \sigma)^2$.

$$\nu = c / \lambda = A (Z - \sigma)^2, \quad (\text{закон Мозли}) \quad (4.3)$$

где Z – атомный номер элемента; A и σ - некоторые постоянные, причем константа σ сохраняет свое значение в пределах одной серии линий для всех элементов, но меняется при переходе от одной серии к другой.

Выражение для частот рентгеновских переходов может быть записано в виде:

$$\nu = cR(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (4.4)$$

Здесь n, m – главные квантовые числа электронных оболочек, между которыми происходит переход электрона, $R = 109737,31 \text{ см}^{-1}$ - постоянная Ридберга

Постоянная σ ($\sigma = 1$ для К-серии, $\sigma = 7,5$ для L-серии) - постоянная экранирования (константа экранирования). В многоэлектронных атомах электроны, совершающие переходы с одной орбиты на другую, не только находятся под действием поля ядра с зарядом $+Ze$, но и взаимодействуют с другими электронами атома. Наличие других электронов в атоме приводит к частичному экранированию ядра, вследствие этого заряд, действующий на электроны внутри атома, будет не $+Ze$, а несколько меньше – $(Z - \sigma)e$.

4.2.1 Рентгеновские трубки

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу. Выход рентгеновского излучения из вакуумируемого корпуса - через окно из вакуумно-плотного металлического Ве или Li-B-Be стекла, слабо поглощающего рентгеновские лучи. Основные различия между типами трубок: полярность анода (+) и катода («-», «0»), а также в расположении выходных окон (боковое, торцевое).

Анод - массивное тело из металла с высокой тепло- и электропроводностью,

на основании которого напаяна тонкая металлическая пластинка - рабочая часть анода, поверхность которой (зеркало анода) обращена к катоду. Зеркала анода изготавливают из металлов, для которых длины волн рентгеновского излучения лежат в пределах 2,29-0,71 ангстрем (W, Cr, Fe, Cu, Ni, Co, Mo, Ag). Более легкие элементы не используются, так как их излучение в значительной мере поглощается стенками трубки и воздухом. Элементы более тяжелые, чем Mo, в качестве источника монохроматического излучения неудобны из-за интенсивного сплошного излучения, создающего на рентгенограммах нежелательный фон.

В качестве анода рентгеновского источника при генерации тормозного излучения используется W, для характеристического – Mo, Cu.

4.1.2 Поглощение рентгеновского излучения веществом

При прохождении рентгеновского излучения через вещество его интенсивность уменьшается из-за: рассеяния и истинного поглощения (рис. 4.4). Для первого процесса характерно изменение первоначального направления движения фотона. Энергия фотона и длина волны рентгеновского излучения при этом либо сохраняются (когерентное или релеевское рассеяние), либо претерпевают изменение (некогерентное или комптоновское рассеяние). В процессе истинного поглощения происходит исчезновение фотона, а его энергия полностью затрачивается на вырывание одного из электронов атома, с которым произошло взаимодействие (фотоэффект). Вероятность фотоэффекта отлична от нуля в случаях, когда энергия взаимодействующего фотона достаточна, чтобы вызвать переход атома из основного состояния в любое возбужденное. В результате поглощения энергия этого фотона (так называемого первичного фотона) преобразуется в кинетическую энергию фото- и оже-электронов, а также в энергию излучения вторичных или флуоресцентных рентгеновских фотонов.

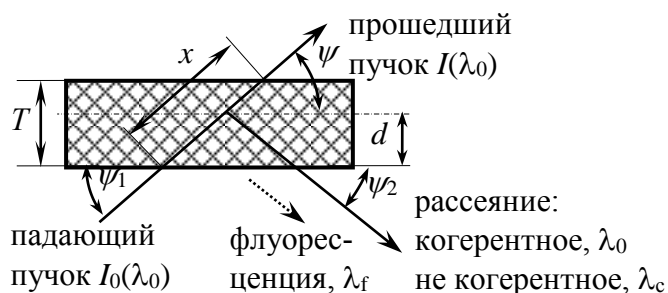


Рис. 4.4 Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. T – толщина образца; x – длина пути; d – глубина проникновения; ψ_1 – угол падения; ψ_2 – угол отражения; ψ – угол рассеяния; μ – массовый коэффициент поглощения

При ослаблении интенсивность I пучка определяется

$$I = I_0 \exp(-\mu d), \quad (4.5)$$

где μ – линейный коэффициент ослабления.

Коэффициент ослабления определяется суммой двух различных процессов

$$\mu = \tau + \sigma, \quad (4.6)$$

где линейные коэффициенты: τ – поглощения; σ – рассеяния.

Линейный коэффициент поглощения увеличивается с возрастанием Z и λ

$$\tau \sim Z^3 \lambda^3.$$

В процессе поглощения фотоэлектроны могут быть выброшены из различных электронных оболочек. Доля поглощения, сопровождаемая фотоэффектом из одной q -оболочки (q может принимать значения K, L, M, ...), определяется частичным коэффициентом поглощения $(\tau_m)_q$. Полный коэффициент поглощения определяется суммой всех частичных коэффициентов:

$$\tau_m = \sum_q (\tau_m)_q = (\tau_m)_K + (\tau_m)_L + (\tau_m)_M + \dots \quad (4.8)$$

Если энергии ε поглощаемых фотонов превосходят энергию E_K самого внутреннего K-уровня, т.е. $\varepsilon > E_K$, в сумме (4.8) участвуют все его члены. Если ε расположена в области энергий $E_L < \varepsilon < E_K$, то фотоэффект с K-уровня невозможен и сумма (4.8) начинается со второго ее члена. При постепенном уменьшении ε , начиная с энергий $\varepsilon > E_K$, длина волны λ растет и τ_m быстро возрастает. Как только ε достигает $\varepsilon_K = E_K$, а длина волны λ достигает значения λ_K соответствующего ε_K , плавное возрастание τ_m прекращается, и при дальнейшем возрастании λ поглощение K-оболочкой прекратится и коэффициент τ_m скачком уменьшится. Соответствующую длину волны λ_K называют K-краем поглощения данного элемента.

Обозначим τ_{m1} , коэффициент поглощения при длине волны $\lambda_1 \approx \lambda_K$ и одновременно $\lambda_1 < \lambda_K$. Обозначим τ_{m2} коэффициент поглощения при длине волны $\lambda_2 \approx \lambda_K$ и одновременно $\lambda_2 > \lambda_K$. Из изложенного выше ясно, что $\tau_{m1} > \tau_{m2}$. Отношение τ_{m1} / τ_{m2} называют K-скачком поглощения и обозначают S_K :

$$S_K = \tau_{m1} : \tau_{m2} \succ 1. \quad (4.9)$$

При дальнейшем возрастании λ коэффициент τ_m снова возрастает. Однако, когда λ начнет поочередно переходить через L_I, L_{II} и L_{III}-края поглощения, будут прекращаться фотоэффекты с соответствующих оболочек атомов. При этом каждый раз τ_m будет скачком уменьшаться. После S_{LI}, S_{LII} и S_{LIII} - скачков поглощения наблюдаются M-скачки поглощения, и т.д. Зависимость τ_m от λ имеет вид, показанный на рис. 4.5. Скачки поглощения убывают с возрастанием Z.

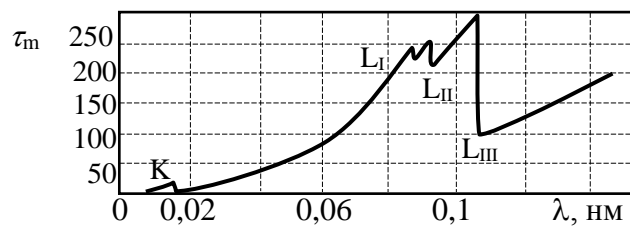


Рис. 4.5 Спектр массового коэффициента истинного поглощения τ_m .

Для смеси из нескольких элементов, массовое содержание C_i и величины $(\tau_m)_i$ которых известны, формула для массового коэффициента поглощения:

$$\tau_m = \sum_i C_i (\tau_m)_i. \quad (4.10)$$

4.1.3. Рассеяние рентгеновского излучения

Когерентное и некогерентное рассеяние. Рассеяние происходит при взаимодействии рентгеновских фотонов с внешними электронами атомов вещества. Когерентно рассеянное излучение сохраняет точно такую же длину волны и энергию, как у падающего пучка рентгеновского излучения. Происхождение когерентно рассеянной волны может быть лучше всего описано с точки зрения пред-

ставления первичного фотона в виде электромагнитной волны. Когда такая волна взаимодействует с электроном, электрон колеблется под действием электрического поля волны, и, в свою очередь, излучает волны той же частоты, что и падающая волна. Все атомы рассеивают рентгеновские фотоны в большей или меньшей степени, интенсивность рассеяния зависит от энергии падающего луча и числа слабосвязанных внешних электронов. Другими словами, интенсивность рассеяния зависит от среднего атомного номера элементов вещества. Рассеянный фотон может также отдать небольшую часть своей энергии при столкновении, особенно если электрон, который сталкивается с фотоном, является слабо связанным. В этом случае рассеяние наблюдается некогерентное (комптоновское) рассеяние.

Комптоновское рассеяние лучше всего объяснить с точки зрения корпускулярной природы фотонов рентгеновского излучения. В данном случае, рентгеновский фотон сталкивается со слабосвязанным внешним электроном атома. Электрон отрывается под его воздействием, принимая часть энергии первичного фотона, который затем отклоняется с соответствующей потерей энергии или увеличением длины волны. Существует простая связь между падающей λ_0 и некогерентно рассеянной длиной волны λ_c , которая отражается следующим соотношением:

$$\lambda_c - \lambda_0 = 0,0242(1 - \cos \psi), \quad (4.11)$$

где ψ – угол рассеяния рентгеновских лучей (как правило - 90°).

При $\cos 90^\circ = 0$ фиксированная разница длин волн между когерентно и некогерентно рассеянными линиями составляет около $0,024 \text{ \AA}$. Эта постоянная разница имеет практическое значение для предсказания углового положения некогерентно рассеянной линии. Некогерентно рассеянная линия гораздо шире, чем когерентно рассеянная (дифрагированная) линия, так как угол рассеяния колеблется из-за отклонения первичного пучка рентгеновского излучения.

Если рассеяние происходит в точке, расположенной на некоторой глубине под поверхностью вещества, то интенсивность падающего излучения на пути к этой точке ослабляется с коэффициентом μ . Рассеянное излучение, возникнув внутри среды, также ослабевает при выходе к поверхности вещества. Поскольку коэффициент поглощения возрастает с атомным номером Z быстрее, чем коэффициент рассеяния, то чаще всего интенсивность рассеянного излучения падает с возрастанием Z . Интенсивность рассеянного излучения I_σ зависит от интенсивности I падающего излучения:

$$I_\sigma = I k \sigma_m / \mu_m. \quad I_\sigma = I k \sigma_m \exp(-\mu_m d) \quad (4.12)$$

где k – постоянный коэффициент, σ_m – массовый коэффициент рассеяния.

Дифракция. Рентгеновская дифракция сочетает два явления - когерентное рассеяние и интерференция (эффект суперпозиции волн).

Условие интерференционного отражения рентгеновских лучей от кристаллов описывается уравнением Брэгга-Вульфа. В структуре кристалла имеется много плоскостей различного направления – горизонтальные, вертикальные, косые, через которые проходят узлы кристаллической решетки. Эти плоскости называются плоскостями кристаллической решетки. Все плоскости параллельные плоскости кристаллической решетки тоже являются таковыми. Они равноудалены друг от друга на определенное расстояние. Это расстояние называется межплоскостным

расстоянием или периодом решетки d .

Если параллельно идущие рентгеновские лучи падают на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну (рис. 4.6, а). Все вторичные волны собираются вместе в отраженную волну. То же самое происходит к тому же на параллельных плоскостях кристаллической решетки, потому что в пределах межплоскостного расстояния d рентгеновские волны поглощаются очень слабо. Все эти отраженные волны интерферируют (складываются). Усиление имеет место, когда серии волн с одинаковой длиной волны совпадают по фазе (рис. 4.6, б). Это происходит, когда разность хода лучей равна нулю или кратна длине волны:

$$\Delta l = n \lambda. \quad (4.13)$$

Если разность хода рентгеновских лучей равна целому кратному длины волны, то отраженные волны складываются. В остальных случаях отраженные волны ослабляют друг друга. Для определенной длины волны и определенного межплоскостного расстояния условие усиления выполняется только при заданном угле, который называется брэгговским углом.

Условие отражения Брэгга, для порядков отражения $n = 1, 2, 3$:

$$2 d \sin \theta = n \lambda. \quad (4.14)$$

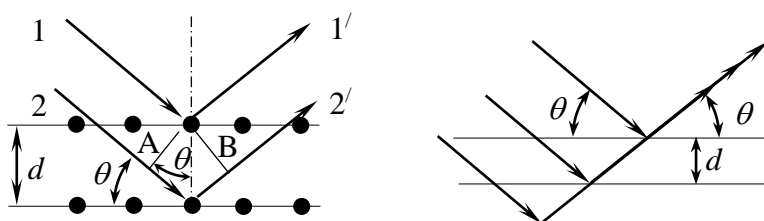


Рис. 4.6 Дифракция и интерференция рентгеновских лучей на кристалле.

4.1.4 Флуоресцентное излучение

При поглощении фотона первичного излучения атом может выбросить фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Уменьшение энергии атома путем заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном возможно переходами двух типов: радиационным с испусканием фотона характеристического излучения и безрадиационным с выбросом из атома еще одного электрона. В первом случае атом испускает флуоресцентное излучение, во втором случае — нет (оже-переход).

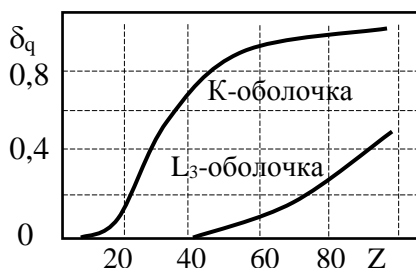


Рис. 4.7 Выход флуоресценции К- и L_3 -оболочек как функция от Z .

Выход флуоресценции (вероятность испускания фотона δ_q) зависит, в первую очередь — от атомного номера элемента Z и оболочки q , в которой образовалась вакансия. Для легких элементов выход флуоресценции очень мал ($\approx 10^{-4}$ для бора)

и быстро увеличивается до «1» для К-оболочки тяжелых элементов (рис. 4.7).

Интенсивность потока флуоресценции при возбуждении монохроматическим рентгеновским излучением. Пусть на поверхность образца толщиной d под углом φ к этой поверхности падает первичное монохроматическое рентгеновское излучение интенсивности I_1 . Регистрируется флуоресцентное излучение (I_{2i} - линия i серии q этого излучения) на расстоянии R от образца в направлении, образующем угол ψ с поверхностью образца.

Для обеспечения наибольшей интенсивности флуоресцентного излучения образца нужно выбрать такой материал анода рентгеновской трубки, чтобы наиболее интенсивная линия его характеристического спектра была расположена, возможно, ближе к q -краю поглощения возбуждаемого элемента, с коротковолновой стороны от этого края. Если же рентгеновскую трубку с таким анодом не удастся подобрать, то для возбуждения флуоресцентного излучения придется пользоваться тормозным излучением анода. Для обеспечения большей интенсивности нужно, чтобы материал анода имел, возможно, больший атомный номер (вольфрамовое зеркало анода, $Z = 74$) и высокое напряжение.

Интенсивность флуоресценции I_{2i} зависит от напряжения U на трубке как I_1 :

$$I_{2i} \sim I_1 \sim (U - U_q)^2, \quad (4.15)$$

где U_q - потенциал возбуждения серии q первичного спектра материала, к которой принадлежит линия i .

Эта формула справедлива до значений $U \leq 3U_q$, с дальнейшим возрастанием напряжения интенсивность флуоресценции растет медленнее. В реальных условиях возбуждения показатель степени в формуле (4.15) (для интенсивности излучения) может меняться в зависимости от напряжения на рентгеновской трубке и химического состава излучателя в пределах $1 \div 2$.

Зависимость интенсивности флуоресценции от материала анода. Если проба содержит C_A массовых процентов элемента А, то интенсивность линии I этого элемента можно оценить с помощью формулы для «толстого» образца:

$$I_{2i} = K \frac{C_A}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi}, \quad (4.16)$$

где μ_{m1} и μ_{mi} - массовые коэффициенты поглощения первичного и вторичного излучения в излучателях; K - коэффициент, не зависящий от химсостава излучателя.

Из (4.16) видно, что интенсивность линий вторичного спектра зависит не только от концентрации элемента А, но и от общего химического состава образца, отраженного в массовых коэффициентах поглощения. Особенно значительно проявляется зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава излучающего образца при наличии в нем в переменных количествах элементов, вызывающих эффекты избирательного возбуждения и поглощения.

Эффект избирательного поглощения аналитической i -линии элемента А обусловлен элементами В, присутствующими в пробе, длины волн λ_q^B краев поглощения которых несколько больше λ этой аналитической линии, т.е. $\lambda_i^A < \lambda_q^B$. Чем больше различаются значения λ_i^A и λ_q^B , тем меньше действие эффекта избирательного поглощения.

Избирательное поглощение первичного излучения, возбуждающего атомы элемента А, будет возбуждать атомы элемента В, длина волны q -края поглощения

которого незначительно отличается от длины волны q -края поглощения элемента А. В этом случае атомы элементов А и В будут избирательно поглощать первичное излучение одинаково по спектру. Поэтому возрастание в образце содержания элемента В уменьшает интенсивность линий q -серии элемента А.

Эффект избирательного возбуждения аналитической i -линии q -серии элемента А может быть вызван присутствующим в образце элементом В, длина волны вторичного излучения которого короче длины волны q -края поглощения определяемого элемента. Интенсивность линии спектра флуоресценции определяемого элемента усиливается из-за дополнительного возбуждения вторичным излучением атомов В. Чем ближе длина волны линии элемента В к длине волны q -края поглощения элемента А, тем интенсивнее подвозбуждение.

Увеличение интенсивности флуоресценции из-за эффекта возбуждения второго порядка не превышает 20-30%.

Эффекту избирательного возбуждения атомов определяемого элемента всегда сопутствует эффект избирательного поглощения первичного излучения. Действие этих эффектов на интенсивность I_{2i}^A линий спектров флуоресценции атомов А направлено в противоположные стороны, и значение их зависит от условий анализа, в частности, от углов входа φ первичного излучения в образец и выхода ψ флуоресценции из образца. Вследствие этого при определенных условиях возбуждения, в частности, в зависимости от углов φ и ψ , можно достичь компенсации их действия на интенсивность флуоресценции элемента А.

4.3 АНАЛИЗ СПЕКТРА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

4.3.1 Фильтры рентгеновского излучения

Для ослабления K_β - линий применимы фильтры из веществ с атомным номером на единицу меньше номера вещества анода. Такой β -фильтр поглощает излучение K_β - серии гораздо сильнее, чем K_α - серии, так как его край полосы поглощения приходится между линиями K_α и K_β . Фильтр берут в виде тонкой фольги или в виде порошка, который смешивают с цапонлаком и равномерно наносят на бумагу. При использовании β -фильтра интенсивность K_α - излучения также ослабляется. Это необходимо учитывать при выборе режимов измерения.

Для разложения рентгеновского излучения в спектр применяют либо дифракцию на монокристаллах, псевдокристаллах или дифракционных решетках, либо бездифракционные способы, основанные на свойствах пропорциональных детекторов. Использование дифракции основано на законе Брэгга-Вульфа

$$n \lambda = 2 d \sin \theta. \quad (4.17)$$

Для каждого угла θ правая часть равенства (4.17) имеет определенное (для данного кристалла) значение. При возрастании порядка отражения n длина волны убывает. Наибольшая λ может быть получена в первом порядке отражения.

При определенном значении n можно регистрировать спектр только до длин волн $\lambda \leq 2d$, т.к. $\sin \theta \leq 1$. Поэтому для каждого кристалла и выбранных атомных плоскостей, обозначаемых кристаллографическими индексами (hkl) , важно знать величину $2d$. Каждый рентгеновский спектрометр предназначен для работы в определенной области углов. Для того чтобы в этом интервале углов θ можно бы-

ло регистрировать спектры в возможно более широкой области длин волн λ , используют сменные кристаллы с разными значениями $2d$.

Для получения спектров в длинноволновой области (2-20 нм) используют дифракционные решетки, чаще всего вогнутые. Излучение направляют на решетку под малым углом θ_0 к поверхности ($\theta_0 \approx 3-4$). Под этим же углом θ_0 происходит зеркальное отражение при всех длинах волн той части падающего излучения которая попадает на гладкие участки между нарезанными штрихами решетки. Другая часть излучения, попадающего на сами штрихи, рассеивается на них, интерферирует друг с другом и дает дифракционную картину, в которой излучения разных длин волн концентрируются в направлениях, образующих углы $\theta = \theta_0 + \alpha$ с поверхностью решетки, по формуле

$$n \lambda = d [\cos \theta_0 - \cos(\theta_0 + \alpha)]. \quad (4.18)$$

ЛЕКЦИЯ №6 4.3.2 Рентгеновские спектрометры с волновой дисперсией

Рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией основан на принципе дифракции Брэгга (рис. 4.10).

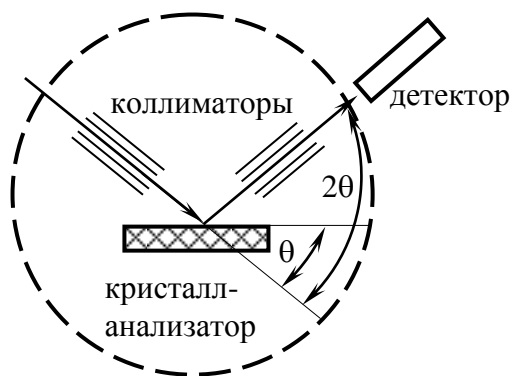


Рис. 4.10 Рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией

Щелевой коллиматор обеспечивает попадание на кристалл параллельного пучка рентгеновского излучения под углом θ . Детектор размещен под углом 2θ по отношению к падающему пучку, так что измеряет дифрагированные на кристалле под углом θ рентгеновские лучи. Кристалл и детектор расположены на гониометре так, что поворот кристалла на угол θ приводит к смещению детектора на угол 2θ . Минимальная и максимальная длины волн, которые могут быть измерены, определяются диапазоном θ и межплоскостным расстоянием кристалла.

Современные рентгенофлуоресцентные спектрометры с волновой дисперсией управляются с помощью компьютера. В ПК заложена также программа для качественного и количественного анализа. В последовательном приборе концентрацию элементов определяют перемещая гониометр на нужный угол 2θ и измеряя интенсивность флуоресценции в течение менее 100 с. В многоканальном приборе размещают несколько комбинаций кристалл – детектор с фиксированными углами 2θ вокруг пробы (до 30 каналов).

К кристаллу-анализатору предъявляют два основных требования: высокая светосила и хорошая разрешающая способность.

Светосила кристалла зависит от его отражательной способности R - отношение полной энергии дифрагированного излучения к энергии падающего изотроп-

ного излучения. Эффективность отражения определяется: структурным фактором, мозаичностью структуры, расходимостью падающего на кристалл излучения.

Отражающая способность кристалла зависит от качества обработки его поверхности. В коротковолновой области и области средних длин волн шлифованные кристаллы дают более высокое значение интегрального отражения R . Это связано с нарушением поверхностного слоя кристалла, в котором развиваются эффекты поглощения. Последние приводят к увеличению R за счет уширения линии. В области больших длин волн ($\lambda SK_{\alpha} = 0,536$ нм, $\lambda PK_{\alpha} = 0,614$ нм) полированные кристаллы дают более высокое значение интегрального отражения R по сравнению со шлифованными. Это связано с соотношением вкладов первичной и вторичной экстинкции.

4.3.2.1 Метод Соллера

Излучение источника S проходит к кристаллу K через систему C параллельных, расположенных близко пластинок, называемых коллиматором Соллера (рис. 4.11).

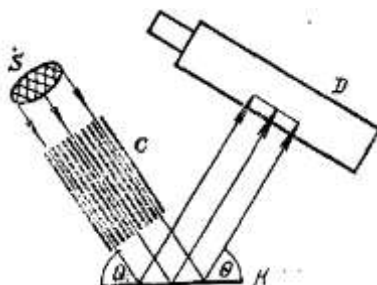


Рис. 4.11 Схема получения рентгеновских спектров по методу Соллера.

Возможность раздельной регистрации двух близких линий спектра определяется разрешающей способностью (сокращенно — «разрешением») спектрометра. В спектрометре Соллера разрешение тем выше, чем меньше расстояние s между пластинками коллиматора и чем больше их длина l . Каждый коллиматор характеризуется постоянным угловым раствором $\Delta\theta$, в пределах которого он пропускает излучение на кристалл:

$$\Delta\theta = 2s / l. \quad (4.19)$$

Преимущество спектрометра Соллера: простота конструкции, а *недостаток* — иногда недостаточное разрешение. При регистрации какой-либо линии спектра одновременно будет зарегистрирован и весь фон, который имеется в интервале $\Delta\lambda$. Следовательно, чем больше этот интервал, тем больше будет зарегистрированная интенсивность фона и тем меньше будет контрастность линии, т.е. отношение интенсивностей линии и фона. Этот недостаток спектрометра Соллера особенно ощутим в области коротких длин волн.

4.3.2.2 Метод Кошуа

В методе Кошуа использована фокусирующая геометрия хода лучей с помощью тонкой кристаллической пластинки K изогнутой по поверхности кругового цилиндра с центром O (рис. 4.12). Из источника S излучение проходит через многопластинчатую диафрагму C на кристалл и дифрагирует на атомных плоскостях, перпендикулярных как к поверхности кристалла, так и к плоскости рисунка. Диа-

фрагма C состоит из небольшого числа сравнительно коротких пластинок, веерообразно сходящихся в точку Q на окружности f касающейся кристалла K в его центре и имеющей радиус вдвое -меньший радиуса изгиба кристалла. Центр O изгиба кристалла также лежит на окружности f , а центр O' этой окружности расположен на середине радиуса кристалла.

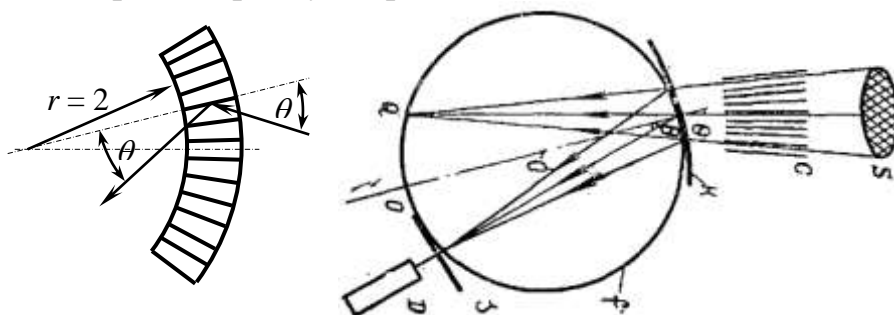


Рис. 4.12. Схема получения рентгеновских спектров по методу Кошуа.

Диафрагма C пропускает пучок лучей, падающих под углом θ на окружность f . После дифракции на кристалле K эти лучи идут также под углом θ к атомным плоскостям, но теперь уже по закону Брэгга-Вульфа они содержат излучение только одной длины волны. Эти лучи сходятся в точку на окружности f , симметричную точке Q . Изменяя угол θ , можно получить пучки лучей других длин волн, также сходящихся в точки на окружности f . Таким образом, эта окружность является геометрическим местом точек, в которых фокусируются лучи одной длины волн. Окружность f называют фокальной окружностью (окружностью Роуланда).

В фокусе на этой окружности помещают щель s . Прошедшее через щель излучение на одной длине волны регистрируют детектором D . Многопластинчатая диафрагма C служит для отсечения прямых лучей от источника S в щель s даже при самых малых углах θ , на которые рассчитан спектрометр.

Метод Кошуа дает на фокальной окружности лишь *приближенную* фокусировку спектра, ухудшающуюся с возрастанием угла θ . Кроме того, с возрастанием θ растет λ и увеличивается поглощение лучей в кристалле K . Поэтому этот метод используют только в коротковолновых спектрометрах в области малых углов θ , обычно до 15° . В этой области углов фокусировка спектра очень острая, что обеспечивает высокое разрешение и соответственно дает высокую контрастность регистрируемых линий спектра.

4.3.2.3 Метод Иоганна

Геометрия этого метода Иоганна показана на рис. 4.13. Из источника излучение проходит через щель 5 на кристалл K , изогнутую по поверхности кругового цилиндра радиуса R с центром O . Фокальная окружность f имеет радиус кривизны $r = R/2$ и касается кристалла в его центре. Эта окружность проходит через точку O , а центр ее расположен в точке O' . Щель расположена в фокальной окружности.

Дифрагированное излучение — монохроматическое, λ определяется законом Брэгга-Вульфа. Это излучение фокусируется на окружности f .

Метод Иоганна дает лишь приблизительную фокусировку спектра на фокальной окружности f . Эта фокусировка тем лучше, чем больше угол θ и меньше используемый угловой раcтвор ϑ кристалла. Уменьшение ϑ одновременно приво-

дит к уменьшению интенсивности спектра. Регулировку ϑ обеспечивает экран E расстояние которого от центра кристалла можно регулировать: чем меньше это расстояние, тем меньше ϑ .

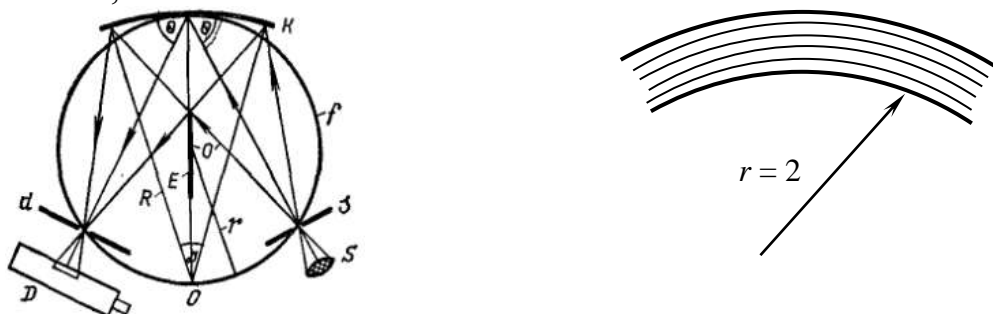


Рис. 4.13. Схема получения рентгеновских спектров по методу Иоганна.

Метод Иоганна при малых θ имеет плохую фокусировку. Поэтому его используют только для длинноволновых спектрометров (при $\theta \geq 20^\circ$).

4.3.2.4 Метод Иоганссона

Разновидностью метода Иоганна является метод Иоганссона. Из кристалла вырезают плоскую пластинку, поверхность которой параллельна используемым атомным плоскостям. Затем эту пластинку шлифуют так, что в ней образуется вогнутая поверхность кругового цилиндра радиуса R . Эту пластинку изгибают по поверхности кругового цилиндра радиуса $r = R/2$. В остальном геометрия метода

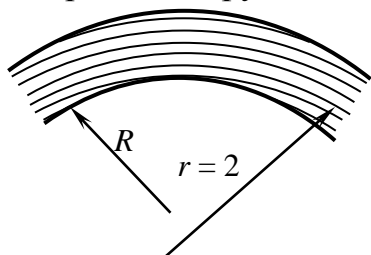


Рис. 4.14. Кристалл для метода Иоганссона

Иоганссона совпадает с геометрией метода Иоганна (см. рис. 4.13), но в отличие от него поверхность кристалла прилегает вплотную к окружности f , тогда как атомные «плоскости», так же как и в методе Иоганна, изогнуты по круговым цилиндрическим поверхностям радиуса $r = 2R$ (см. рис. 4.14). Результатом этого является точная фокусировка спектра для любых ϑ и θ , что существенно расширяет область длин волн, в которой может быть зарегистрирован спектр на одном спектрометре, увеличивает интенсивность регистрируемых линий при одновременном возрастании их контрастности.

4.4. ДЕТЕКТОРЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Первым способом регистрации был фотографический. Позже появились ионизационные камеры и счетчики Гейгера-Мюллера, а в последние годы — пропорциональные, сцинтилляционные, полупроводниковые счетчики.

Принципиально одинаковое устройство имеют ионизационные камеры, пропорциональные усилители, пропорциональные и Гейгера-Мюллера счетчики. Все они представляют собой баллон, наполненный инертным газом. Наружный электрод (катод) — цилиндр. Внутренний электрод (анод) — провод, располагаемый по оси катода. Типы этих устройств различаются лишь режимом питания.

При попадании фотона рентгеновского излучения в ионизационный прибор (рис. 4.18) ионизируется несколько атомов газа и под действием приложенной к прибору разности потенциалов положительные ионы Ar (заполнен баллон) дви-

гаются к цилиндрическому катоду, а электроны — к центральному аноду.

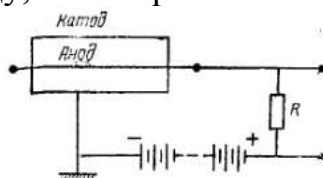


Рис. 4.18 Принципиальная схема включения ионизационного прибора.

При напряжении в несколько десятков вольт ионы движутся сравнительно медленно и возможна их рекомбинация. С увеличением напряжения число рекомбинаций уменьшается и амплитуда импульса, зарегистрированного на приборе, возрастает (рис. 4.19). При определенном напряжении все ионы достигают электродов, в результате чего наступает «насыщение». При дальнейшем возрастании разности потенциалов кинетическая энергия ионов в конце свободного пробега оказывается достаточной для ударной ионизации молекул газа, что приводит к увеличению общего числа ионов и значительному увеличению степени ионизации по сравнению с начальной. В области напряжения U_4-U_5 попадание в счетчик фотона любой энергии вызывает многокаскадную лавину ударной ионизации. Амплитуда регистрируемого сигнала уже не зависит от начальной ионизации и определяется только параметрами самого счетчика и приложенной к нему разностью потенциалов. Дальнейшее возрастание напряжения приводит к появлению самопроизвольных разрядов (пробой газа при отсутствии начальной ионизации).

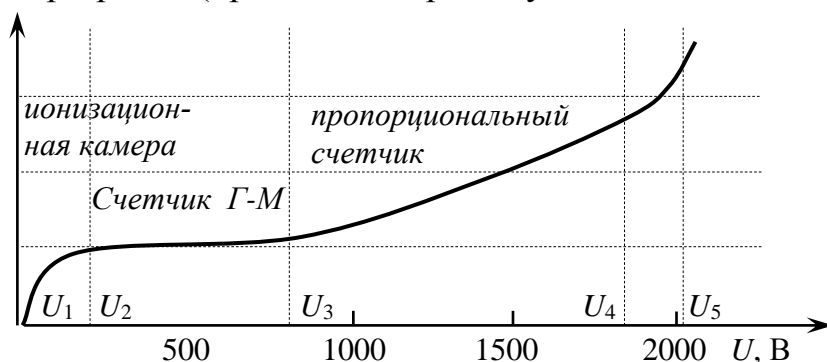


Рис. 4.19 Амплитуды V импульса ионизационного прибора от напряжения питания U .

В диапазоне U_1-U_2 работают ионизационные камеры. Из-за малой чувствительности и низкого энергетического разрешения этот прибор не используют.

Область напряжений U_2-U_3 используют в счетчиках Гейгера-Мюллера.

При напряжениях U_3-U_4 работают пропорциональные усилители и пропорциональные счетчики. Ток, протекающий в этих приборах через сопротивление R , в k раз превосходит ток насыщения (k - коэффициент газового усиления). Основным преимуществом пропорционального усилителя по сравнению с ионизационной камерой является более высокая чувствительность.

При U_4-U_5 коэффициент газового усиления k зависит от начальной ионизации - область ограниченной пропорциональности, диапазон не используется.

4.4.1. Счетчик Гейгера-Мюллера

В гейгеровской области (рис. 4.20) значение амплитуды получаемого со счетчика сигнала не зависит от энергии поступившего кванта. Счетчик Гейгера-

Мюллера используется без дискриминирующие устройства.

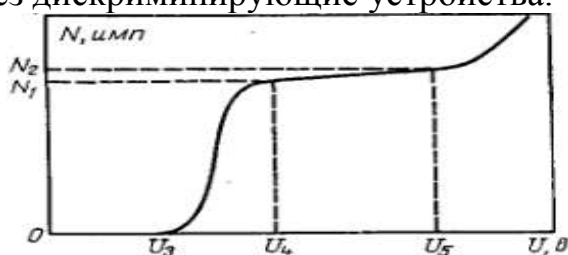


Рис. 4.20 Зависимость скорости счета N импульсов при постоянной интенсивности от напряжения U на счетчике

С повышением напряжения число импульсов счетчика достигает плато в области напряжений U_4 - U_5 . Чем длиннее плато и меньше его наклон, тем лучше счетчик: колебания питающего напряжения не сказываются на скорости счета.

4.4.2. Пропорциональный счетчик

Счетчик наполняют газом, чаще при атмосферном давлении ($\text{Ar} + 10\%$ метана). Излучение попадает в счетчик через тонкое прозрачное окно, располагаемое посередине цилиндрической стенки счетчика – боковое окно.

Проходя через счетчик в направлении, перпендикулярном его оси, фотон ионизирует несколько сот атомов газа. Между катодом и анодом прикладывают электрическое напряжение менее 2 кВ. Под влиянием этого напряжения образовавшиеся в газе ионы, двигаясь к соответствующим электродам, набирают на своем пути энергию, достаточную для ударной ионизации атомов газа, в результате чего число ионов значительно увеличивается. Импульс V на высокоомном сопротивлении пропорционален энергии ϵ регистрируемого фотона, что и позволяет называть такой счетчик пропорциональным.

Пропорциональность между V и ϵ позволяет использовать счетчик так же, как и сцинтилляционный счетчик: в интегральном или в дифференциальном режимах. В первом случае применяют дискриминатор нижнего уровня амплитуды импульсов, а во втором — одноканальный дискриминатор амплитуд импульсов. В последнем случае пропорциональный счетчик может быть использован в качестве бездифракционного спектрометра. Градуировка - нахождение зависимости ϵ от V .

В пропорциональном счетчике при регистрации монохроматического излучения также наблюдается разброс амплитуд, ограничивающий его разрешающую способность. Так, излучение с $\lambda = 0,15$ нм получается в виде импульса шириной 0,022 нм. Это разрешение в 3 раза лучше, чем у сцинтилляционного счетчика, но на 2,5 порядка величины хуже, чем у дифракционного спектрометра.

Если пропорциональный счетчик наполнен газом и запаян, то с течением времени его счетная характеристика ухудшается.

Значительно большую стабильность можно обеспечить при непрерывном обмене газовой смеси в счетчике. Для этого счетчик делают проточным и во время работы через него непрерывно пропускают газовую смесь из баллона.

Для коротковолнового рентгеновского излучения эффективность пропорционального счетчика становится крайне низкой. Фотоны с высокой энергией проходят через газ без поглощения.

4.4.3. Сцинтилляционный счетчик

Для длины волны ниже 2 \AA используют сцинтилляционный счетчик. В качестве сцинтиллятора используют активированный таллием монокристалл NaI. Поглощение кристаллом рентгеновского излучения приводит к испусканию световых фотонов с длиной волны 410 нм . Эти фотоны попадают на фотокатод ФЭУ. Сцинтилляционный счетчик также формирует один импульс для каждого рентгеновского фотона, попадающего в детектор, а амплитуда этого импульса также пропорциональна энергии фотона.

NaI очень гигроскопичен и быстро портится на воздухе, его помещают в герметичный контейнер, имеющий с одной стороны бериллиевое окно, через которое на кристалл могут проходить даже сравнительно мягкие рентгеновские лучи, а с другой стороны — стеклянное окно для выхода видимого света.

Контейнер с кристаллом плотно прижимают стеклянным окном к катодному плоскому торцу. Для того чтобы облегчить переход света из контейнера на фотокатод, между ними помещают каплю иммерсионной жидкости, которая растекается по всему стеклянному окну. В качестве такой жидкости можно использовать силиконовое масло, применяемое в паромасляных насосах.

В случае интегрального режима можно выбрать нижний уровень дискриминации, т.е. наименьшую регистрируемую амплитуду.

В случае дифференциального режима можно выбрать два параметра: величину наименьшей регистрируемой амплитуды импульса и ширину интервала этих амплитуд, при которых регистрация импульсов будет происходить. По установленной терминологии ширину этого интервала называют шириной канала регистрируемых амплитуд, а наименьшую регистрируемую амплитуду — положением канала. Дифференциальный режим работы удобен при количественном анализе на один элемент, когда положение и ширина канала могут быть зафиксированы.

Пропорциональность между амплитудой V импульса сцинтилляционного счетчика и энергией ϵ регистрируемого фотона позволяет использовать этот счетчик в качестве бездифракционного спектрометра.

Сцинтилляционные счетчики в коротковолновой области обладают большей эффективностью счета, чем счетчики Гейгера. При работе в длинноволновой области спектра эти счетчики мало чувствительны.

4.4.4. Полупроводниковый детектор

Полупроводниковый детектор (ППД) представляет собой пластинку монокристалла Si или Ge. Работает он подобно ионизационной камере, но ионизация и выработка электрического импульса при попадании кванта излучения в монокристалл происходит не в газовом промежутке, а в твердой среде, в обедненной зарядами области полупроводника (рис. 4.23). Приложенная к p - n -переходам не-

которая разность потенциалов вызывает увеличение глубины обедненной заряды области. При этом чем чище материал полупроводника, тем больше толщина обедненного слоя. Это очень важно при работе с полупроводниковым детектором, так как этот слой является основным рабочим объемом детектора.

В результате первичного взаимодействия рентгеновского кванта с материалом полупроводника образуются вторичные электроны с кинетической энергией, достаточной для ударной ионизации. Приблизительно через 10^{-12} с после прохождения рентгеновского кванта энергия электронов уменьшается до значения энергетического порога образования одной пары носителей заряда. Этот ступенчатый процесс приводит к образованию одной пары электрон-дырка на каждые 3,5 эВ потерянной энергии рентгена в Si и на 2,8 эВ — в Ge.

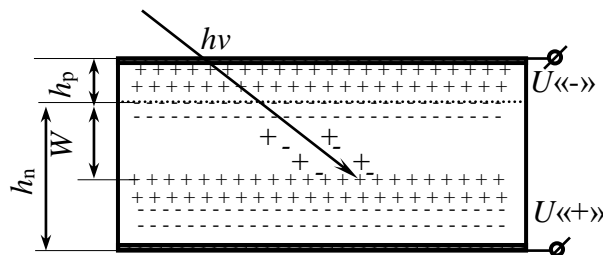


Рис. 4.23. Схема полупроводникового детектора с p - n -переходами: h_p — толщина слоя p -кремния; h_n — толщина слоя n -кремния; W - обедненная зарядами область; знаками «+» и «-» обозначены равновесные носители.

На практике положение осложняется тем, что удельное сопротивление конечно, решетки реальных кристаллов содержат дефекты, являющиеся центрами рекомбинации или ловушками. Кроме того, в монокристалле присутствуют собственные носители заряда, флуктуации тока которых могут быть соизмеримы с регистрируемым сигналом. Для снижения собственных шумов используемые в настоящее время ППД работают при температурах 20-80°K.

Для регистрации рентгеновского излучения в основном используют германиевые и кремниевые детекторы. Оба вида детекторов требуют охлаждения до низких температур. Но чувствительность этих детекторов к энергии измеряемого излучения различна. Для измерения излучения с энергией менее 40 кэВ наиболее перспективным является кремниевый детектор, а для измерения коротковолнового излучения больше подходит германиевый детектор.

Разрабатываются новые ППД, способные при комнатной температуре обеспечить высокое энергетическое разрешение. Полупроводник TeCd обеспечивает высокое энергетическое разрешение при комнатной температуре. Собственное энергетическое разрешение счетчиков из теллурида кадмия не превышает 3 кэВ на линии 122 кэВ (разрешающая способность равна 2,5%).

ЛЕКЦИЯ №7 4.5 СПОСОБЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Основные этапы рентгеноспектрального анализа: 1) приготовление образцов сравнения (градуировочных образцов); 2) отбор проб для анализа; 3) подготовка проб к анализу; 4) введение проб в спектрометр; 5) измерение интенсивности аналитической линии; 6) расчет концентрации определяемых элементов по измеренным интенсивностям. На каждом из этапов — свои источники погрешностей.

Приборы РФС состоят из источника рентгена, держателя пробы и спектрометра. Различают приборы с волновой (ВД) и энергетической дисперсией (ЭД).

Переход от измеренной интенсивности аналитической линии к содержанию определяемого элемента - завершающий этап процесс РФА.

Если интенсивность аналитической линии элемента сравнивают с интенсивностью такой же линии, зарегистрированной в определенной последовательности (одновременно) от независимого излучателя - это способ внешнего стандарта.

В способе внутреннего стандарта интенсивность аналитической линии определяемого элемента сравнивают с интенсивностью другой линии, зарегистрированной последовательно или одновременно от того же излучателя.

В методе внутреннего стандарта интенсивность линии стандарта изменяется с изменением условий анализа по тому же закону, что и аналитическая линия.

4.5.1. Прямой способ внешнего стандарта

Интенсивность аналитической линии, зарегистрированной от пробы

$$I_x = K \frac{c_A^x}{\mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi}, \quad (4.23)$$

от образца сравнения

$$I_0 = K \frac{c_A^0}{\mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi}, \quad (4.24)$$

где $\mu_{m1} = c_A \mu_{m1}^A + (1 - c_A) \mu_{m1}^H$ $\mu_{mi} = c_A \mu_{mi}^A + (1 - c_A) \mu_{mi}^H$

μ_{m1}^A, μ_{mi}^A - массовые коэффициенты поглощения атомами определяемого элемента соответственно первичного излучения и аналитической линии;

μ_{m1}^H, μ_{mi}^H - массовые коэффициенты поглощения атомами наполнителя соответственно первичного излучения и аналитической линии.

При определении искомой концентрации прямым способом внешнего стандарта используют отношение интенсивностей I_x/I_0 , которое из (4.23) и (4.24) равно

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x \mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi}{c_A^0 \mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi}. \quad (4.25)$$

Если наполнители проб и образца сравнения имеют одинаковый химический состав и концентрация определяемого элемента в пробах изменяется мало, то можно принять, что величины μ_{m1}^x, μ_{mi}^x постоянны для всех проб. Если концентрация элемента А в образце сравнения соответствует интервалу концентраций этого элемента в анализируемых пробах, то справедливо:

$$c_A^x = \frac{I_x}{I_0} c_A^0 \quad (4.26)$$

Если концентрация определяемого элемента меняется в значительных пределах и при этом $\mu_{m1}^A \neq \mu_{m1}^H$ и $\mu_{mi}^A \neq \mu_{mi}^H$, то значения новых массовых коэффициентов пробы будут зависеть от концентрации элемента А: $\mu_{m1} = f(c_A)$ и $\mu_{mi} = f(c_A)$.

В этом случае вид графика $I = f(c_A)$ определится соотношением величин α_A и α_H

$$\alpha_A = \mu_{m1}^A / \sin \varphi + \mu_{mi}^A / \sin \psi \quad \alpha_H = \mu_{m1}^H / \sin \varphi + \mu_{mi}^H / \sin \psi . \quad (4.27)$$

При $\alpha_A > \alpha_H$; $\alpha_A < \alpha_H$ нельзя определять концентрацию по формуле (4.26) с использованием одного образца сравнения, необходимо иметь график функции $I = f(c_A)$, называемой аналитическим графиком. Роль образцов сравнения, как правило, играют пробы данного продукта, измеренные другими методами.

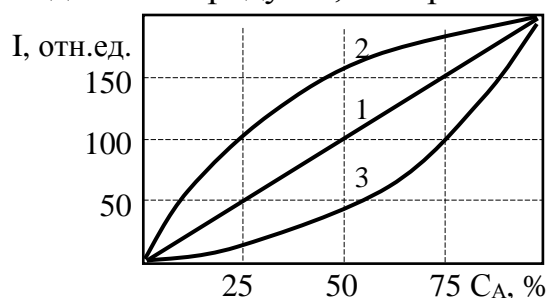


Рис. 4.24. Зависимость интенсивности аналитической линии от концентрации элемента А: 1- $\alpha_A = \alpha_H$; 2 - $\alpha_A > \alpha_H$; 3 - $\alpha_A < \alpha_H$.

4.5.3. Способ внешнего стандарта с поправками на поглощение

Если интенсивность аналитической линии пробы I_x и образца сравнения I_0 измеряют на одном спектрометре, то их отношение принимает вид

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x \mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi}{c_A^0 \mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi} \quad (4.28)$$

Чтобы найти концентрацию c_A^x , необходимо кроме интенсивностей I_x и I_0 знать поглощающие характеристики проб и образцов сравнения. Значения μ_{m1}^0 и μ_{mi}^0 для образцов сравнения могут быть рассчитаны или определены экспериментально. Поэтому для расчета c_A^x по формуле (4.28) следует знать для каждой пробы ее поглощающие характеристики. Способ внешнего стандарта с поправками на поглощение заключается в том, что для каждой пробы кроме интенсивности аналитической линии оценивают значения ее поглощающих характеристик.

Если в пробе нет в значительных количествах элементов, длины волн краев поглощения которых короче длины волны аналитической линии λ_i и концентрация определяемого элемента А в них мала ($c_A \ll 1$), то массовый коэффициент поглощения первичного излучения μ_{m1} можно представить в виде зависимости от массового коэффициента поглощения вторичного излучения μ_{mi} :

$$\mu_{m1} = (\lambda_1 / \lambda_i)^3 \mu_{mi} , \quad (4.29)$$

где λ_1 — длина волны первичного излучения.

Подставив выражение (4.29) в уравнение (4.28) получим:

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x \mu_{mi}^0}{c_A^0 \mu_{mi}^x} \quad (4.30)$$

Для определения массового коэффициента поглощения пробой аналитической линии из пробы изготавливают абсорбент, представляющий собой равномерный слой анализируемого материала в кювете с прозрачным для рентгена дном. Слой образца должен быть такой толщины, чтобы прошедшее через него рентгеновское излучение с длиной волны λ_i имело достаточно высокую интенсивность. Абсорбент устанавливают вертикально за кристаллом-анализатором. В качестве излучателя в спектрометре используют материал, состоящий из определяемого элемента или его соединения. Измеряют интенсивность излучения I_x^a , прошедшего через абсорбент, и интенсивность излучения I_0^a , прошедшего через пустую кювету. Коэффициент поглощения μ_{mi}^x

$$\mu_{mi}^x = 2,3S \frac{\lg I_0^a / I_x^a}{P}, \quad (4.31)$$

где P, S – соответственно масса (в г) и площадь (в см²) абсорбента.

Измерив интенсивность линии I_x определяемого элемента пробы, по аналитическому графику находят некоторое предварительное значение концентрации c_i определяемого элемента. Действительное значение c_A^x рассчитывают по формуле:

$$c_A^x = c_i \mu_{mi}^x / \mu_{mi}^0 \quad (4.32)$$

3.3.2. Учет поправок на поглощение первичного и вторичного излучений

Если в анализируемых материалах присутствует мешающий элемент M , край поглощения которого расположен между краем поглощения определяемого элемента и его аналитической линией λ_i^A , то изменение концентрации элемента M будет приводить к систематическим погрешностям в способе с поправками на поглощение. Это происходит потому, что атомы элемента M (как и атомы элемента A) избирательно поглощают первичное излучение одного и того же спектрального состава. В результате с ростом концентрации элемента M в пробе растет значение μ_{mi}^x . Значение μ_{mi}^x при этом может оставаться постоянным или даже уменьшаться.

Для учёта влияния элемента M на интенсивность аналитической линии элемента A в каждой пробе определяют два коэффициента поглощения: μ_{mi} – коэффициент поглощения аналитической линии элемента A и μ_{mj} – коэффициент поглощения другой линии, длина волны λ_j которой меньше длины волны края поглощения определяемого элемента: $\lambda_j < \lambda_j^A$. Концентрация элемента A :

$$c_A^x = I_x \mu_{mi}^x c_A^0 / I_0 \mu_{mi}^0 F_x, \quad (4.35)$$

где $F_x = f(m')$ – функция величины m' ;

$$m' = \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mj}} \lambda_j^3 \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \alpha \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mj}}, \quad (4.36)$$

α – постоянный коэффициент для выбранных условий анализа.

где a_{0A} , a_j , a_{ij} , a_{ji} — корректирующие коэффициенты, определяемые экспериментально с помощью смесей известного химического состава, аналогичного анализируемым.

Если химический состав проб изменяется в узких пределах, то для расчета концентрации элементов можно ограничиться линейным уравнением

$$c_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j \quad (4.46)$$

Если химический состав анализируемых материалов изменяется в более широких пределах, то чаще используют нелинейные формы уравнения (4.45). Разновидностью их являются уравнение

$$c_A = \alpha_A + I_A \left(k_{0A} + \sum_{j=1}^n k_{jA} I_j \right), \quad (4.47)$$

где I_A — интенсивность аналитической линии элемента A совместно с фоном в относительных единицах; I_j — то же для других элементов пробы; α_A , k_{0A} , k_{jA} — корректирующие коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов с помощью проб известного состава.

Вывод уравнения (4.47), так же как уравнений (4.40), основан на выражении для интенсивности флуоресценции, возбужденной монохроматическим первичным излучением. При этом эффект избирательного возбуждения рассматривают как «отрицательное поглощение», подчиняющееся той же закономерности что и обычное поглощение.

4.5.4.3 Способ фундаментальных параметров

Крисс и Биркс предложили рассчитывать концентрации элементов в пробе с помощью выражения интенсивности флуоресценции, возбужденной полихроматическим первичным излучением; в выражении учитываются все эффекты взаимного влияния элементов. Для калибровки требуется один эталон, при этом можно использовать образцы, состоящие только из атомов определяемого элемента. Концентрации предложено рассчитывать методом итерации.

4.5.5 Способ добавок

В анализируемый материал вводят некоторое количество определяемого элемента или нейтральной среды (не содержащий определяемый элемент). Измерив интенсивность аналитической линии естественной пробы I_x и пробы с добавкой I'_x , можно установить концентрацию определяемого элемента в пробе. Способ добавок также относится к способам внешнего стандарта. Для каждой пробы готовят свой калибровочный образец на основе анализируемого материала.

В классическом варианте в пробу добавляют небольшое количество определяемого элемента Δc . Исходя из формулы интенсивности флуоресценции, возбужденной монохроматическим пучком рентгеновского излучения, получим выражение для расчета искомой концентрации. Для исходной пробы имеем:

$$I_x = kc_x / (\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi) = kc_x / M, \quad (4.48)$$

где c_x — концентрация определяемого элемента в пробе.

После введения в пробу небольшой добавки определяемого элемента Δc

$$I'_x = K(c'_x + \Delta c) / M', \quad (4.49)$$

Решив уравнение (4.51) относительно c_x , найдем

$$c_x = \frac{\Delta c I_x / I'_x}{1 - (I_x / I'_x) m}. \quad (4.52)$$

Не требуется проведения каких-либо подготовительных операций, кроме введения добавки в пробу. Анализируемый материал делят на две части; одну оставляют без изменения, в другую вводят добавку определяемого элемента.

4.5.6 Классический способ внутреннего стандарта

В анализируемую пробу добавляют известное количество не содержащегося в ней элемента В, который называют внутренним стандартом или элементом сравнения. После измерения интенсивностей спектральных линий определяемого элемента I_A и элемента сравнения I_B концентрацию c_A первого из них определяют с помощью отношения этих интенсивностей:

$$c_A = \Phi c_B I_A / I_B, \quad (4.53)$$

где c_B — концентрация элемента сравнения в пробе; Φ — коэффициент интенсивности, который определяют экспериментально с помощью образцов с известным содержанием определяемого элемента А и элемента сравнения В:

$$\Phi = I_B c_A / I_A c_B. \quad (4.54)$$

Расчет концентрации c_A по формуле (4.53) допустимо проводить, если в анализируемых материалах она изменяется в небольших пределах.

В противном случае лучше использовать аналитический график $I_A/I_B = f(c_A)$, который строят с помощью эталонов. Элемент сравнения вводят во все эталоны и пробы в одинаковом количестве. Наклон аналитического графика характеризуется коэффициентом интенсивности Φ . Изменение Φ с изменением концентрации определяемого элемента приводит к искривлению аналитического графика, но на правильности результатов анализа не отражается. При выборе элемента сравнения и экспериментальных условий анализа следует стремиться к тому, чтобы величина Φ мало зависела от химического состава наполнителя анализируемой пробы.

Основные требования, предъявляемые к элементу сравнения.

1. должен находиться в форме, позволяющей провести точное дозирование его в пробу и отсутствовать в анализируемых материалах.

2. между краями поглощения сравниваемых элементов А и В не находились линии третьего элемента М, содержащегося в пробе, так как линии элемента М будут дополнительно возбуждать спектр флуоресценции того элемента, длина волны края поглощения которого больше длины волны линий элемента М.

3. между сравниваемыми линиями не попадали края поглощения третьего элемента М, находящегося в пробе. В этом случае отношение интенсивностей сравниваемых линий будет изменяться из-за избирательного поглощения аналитической линии одного из них.

Чтобы избежать появления мешающих эффектов избирательного поглощения и возбуждения при анализе проб сложного и переменного химического состава, рекомендуется в качестве внутреннего стандарта брать элемент, соседний по

порядковому номеру с определяемым, или такой, у которого линия сравнения расположена вблизи аналитической линии определяемого элемента.

Рекомендации по выбору условий анализа способом внутреннего стандарта.

1. При выборе элемента сравнения следует стремиться к тому, чтобы между краями поглощения сравниваемых элементов отсутствовали линии их спектров и по возможности было меньше различие в длинах волн их краев поглощения.

2. Желательно, чтобы расхождение длин волн сравниваемых линий было по возможности малым (однако более важным является 1-е условие).

3. Если 1-е условие не может быть выполнено, то при анализе разнообразных по химическому составу материалов, концентрация определяемого элемента в которых меняется в широких пределах, в качестве внутреннего стандарта лучше брать элемент с краем поглощения, лежащим с коротковолновой стороны от края поглощения определяемого элемента, вводить его в пробы следует в небольшом количестве. Чем разнообразнее химический состав наполнителей проб, тем меньшее содержание элемента сравнения должно быть в образце.

4. При анализе материала с небольшим содержанием определяемого компонента в качестве внутреннего стандарта можно брать элемент, длина волны края поглощения которого больше длины волны края поглощения определяемого элемента, вводить его в пробы можно в большом количестве.

5. При выборе элемента сравнения и спектрального состава первичного рентгеновского излучения следует стремиться к тому, чтобы длины волн характеристических линий этого излучения не попадали между длинами волн краев поглощения сравниваемых элементов. Если это условие соблюдения невозможно, то следует с особой тщательностью выполнять п. 3 и 4.

6. Присутствие в пробе элементов, избирательно возбуждающих оба края поглощения сравниваемой пары, в большинстве случаев не вносит сколько-нибудь значительных погрешностей при анализе способом внутреннего стандарта.

4.5.7. Способ стандарта-фона

Способ стандарта-фона относят к способам внутреннего стандарта. В качестве стандартного параметра при работе по этому способу используют интенсивность рассеянного пробой участка спектра первичного излучения. Аналитическим параметром для определения концентрации служит отношение интенсивности I_A аналитической линии определяемого элемента к интенсивности I_σ рентгеновского фона, зарегистрированного от этой пробы. Для этого обычно с помощью образцов сравнения строят аналитический график $I_A/I_\sigma = f(c_A)$, и по нему определяют содержание элемента A в пробе.

Если интенсивность рассеянного излучения измеряют вблизи аналитической линии элемента A с длинноволновой стороны от края поглощения этого элемента, то «мешающим» элементом будет также определяемый элемент A . В этом случае способом стандарта-фона можно анализировать только материалы с малым содержанием определяемого элемента ($c_A \leq 3-5\%$).

Интенсивность фона I_σ в значительно меньшей степени зависит от крупности частиц образца, чем интенсивность линий вторичного спектра.

Влияние качества поверхности излучателя на интенсивность линии флуоресценции при анализе способом стандарта-фона в значительной степени учитывает-

ся, если интенсивность рассеянного излучения измерять рядом с аналитической линией определяемого элемента.

ЛЕКЦИЯ №8 4.6 СПОСОБЫ РЕНТГЕНОФАЗНОГО АНАЛИЗА

Под фазой понимают часть вещества, отделенную от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку.

4.6.1 Теория качественного рентгенофазного анализа

Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что для рентгеновских лучей кристаллическая решетка является дифракционной. Условием дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке является условие Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda.$$

Если в качестве объекта использовать порошок или мелкокристаллический материал с различным образом ориентированными кристалликами, то при взаимодействии с ним монохроматических рентгеновских лучей всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристалликов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом θ будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей. Угловое положение максимума определяется значением d , а последнее – геометрией кристаллической решетки.

Ориентация атомных плоскостей в трехмерном пространстве, от которых возможно получить «отражение» рентгеновских лучей, однозначно определяется кристаллографическими индексами плоскости – индексами Миллера (hkl). Под кристаллографическими индексами понимают целые числа (hkl), равные числу частей, на которые делятся ребра элементарной ячейки \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} данным семейством плоскостей.

Интегральная интенсивность рефлекса I_{HKL} , полученного от плоскостей с индексами (hkl) в n -ом порядке «отражения», причем $H = nh$, $K = nk$, $L = nl$, определяется выражением:

$$I_{HKL} = C L(\theta) |F_{HKL}|^2 P_{HKL} e^{-2M} A(\theta), \quad (4.60)$$

где C – общий для всех линий дифрактограммы множитель, зависящий от длины волны излучения; $|F_{HKL}|^2$ – структурный фактор,

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(H x_j + K y_j + L z_j)], \quad (4.61)$$

f_j – атомная амплитуда рассеяния, зависящая от порядкового номера элемента;

x_j, y_j, z_j – координаты базисных атомов;

P_{HKL} – фактор повторяемости, учитывающий число эквивалентных плоскостей, дающих одну и ту же дифракционную линию (зависит от типа кристаллической решетки и сорта плоскостей);

e^{-2M} – температурный фактор;

$A(\theta)$ – фактор поглощения, зависящий от исследуемого вещества, длины волны

излучения и метода съемки.

Интенсивность рефлекса также зависит от режима работы рентгеновского аппарата: тока и напряжения на трубке; размера щелей, режима работы счетчика рентгена, скорости вращения образца и счетчика, скорости протяжки диаграммной ленты, количеством данной фазы.

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В этом случае дифрактограмма представляет собой наложение дифрактограмм всех имеющихся в исследуемом образце фаз. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси.

4.6.2 Методика выполнения качественного фазового анализа

Если известен химический состав и предполагаемый фазовый состав объекта анализа, то для его уточнения необходимо иметь литературные данные о значениях межплоскостных расстояний d/n и относительных интенсивностях рефлексов I_{HKL} для каждой предполагаемой фазы.

Если предполагаемая фаза имеется в чистом виде, то можно снять с нее дифрактограмму и экспериментально определить d/n и I_{HKL} .

Далее необходимо получить экспериментально дифрактограмму исследуемого объекта, а по ней определить d/n и I_{HKL} всех дифракционных максимумов. Интенсивность всех рефлексов определяется по отношению к самому сильному.

Начинают фазовый анализ с выяснения присутствия одной наиболее вероятной фазы. Для этого справочные данные о d/n и I_{HKL} этой фазы сопоставляют с экспериментальными значениями d/n и I_{HKL} , полученными в результате расчета дифрактограммы. Сопоставление начинают с самых ярких рефлексов (по справочным данным) с учетом возможной погрешности как экспериментальных значений d/n , так и справочных. В большинстве случаев для надежной идентификации фазы достаточно трех или четырех ее наиболее сильных рефлексов.

Если содержание искомой фазы мало, то ее рефлексы могут вообще не появиться на дифрактограмме. Чтобы убедиться в наличии этой фазы, необходимо снять дифрактограмму при более высоких значениях общей интенсивности или часть дифрактограммы в тех углах, где находятся эти рефлексы.

Фаза может дать слабые рефлексы не только из-за малого ее количества, но также из-за слишком больших размеров ее кристалликов (малое количество попадает в «отражающее» положение). В этом случае, чтобы убедиться в присутствии или, напротив, в отсутствии предполагаемой фазы, необходимо либо измельчить образец, либо снять дифрактограмму с вращением образца во время съемки.

Для разных фаз и разных смесей фаз чувствительность различна. Она тем больше, чем выше «отражательная» способность атомных плоскостей фазы, присутствие которой надо обнаружить, и чем слабее фон дифрактограммы. Существенно и соотношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы. Вещества, сильно рассеивающие рентген, легко обнаружить.

Чувствительность фазового анализа повышается, если фаза, которую надо выявить, имеет текстуру, т.е. кристаллики имеют преимущественную ориентацию какого-то определенного кристаллографического направления.

4.6.5 Выбор материала анода рентгеновской трубки

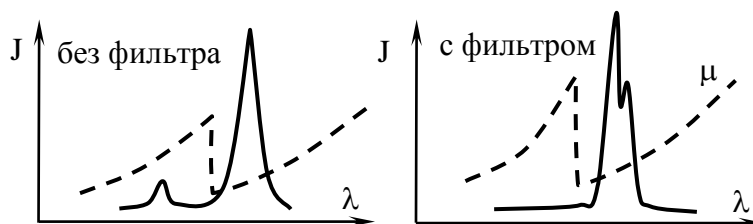
Для съемки дифрактограммы надо правильно выбрать материал анода. При этом необходимо обеспечить следующие условия:

1. Отсутствие вторичного характеристического излучения, вуалирующего дифрактограмму. Интенсивное вторичное излучение возникает в том случае, если атомный номер вещества анода на 2 – 3 единицы больше атомного номера элементов, входящих в состав исследуемого образца. Например, железо ($Z = 26$), снимаемое на излучении трубки с медным анодом ($Z = 29$), дает вторичное рентгеновское излучение, вуалирующее дифракционную картину.
2. Наличие большого количества рентгеновских дифракционных максимумов.
3. Достаточную разрешающую способность дифрактограммы.

Первое правило не распространяется на те случаи, когда порядковый номер вещества анода намного выше порядкового номера элементов, содержащихся в объекте. В этом случае вторичное излучение можно легко отфильтровать.

Чаще всего используются рентгеновские трубки с медным анодом (хорошая теплопроводность), выдерживающие большие нагрузки. Излучение с более короткой длиной волны, чем $\lambda_{K\alpha Cu}$ для фазового анализа используется редко.

Фазовый анализ требует использования монохроматического излучения. К – серия рентгеновского спектра, которая чаще используется для этих целей, состоит из двух основных линий: дублета $K_{\alpha 1\alpha 2}$ и K_{β} . Излучение, соответствующее $K_{\alpha 1\alpha 2}$, примерно в пять раз сильнее излучения с длиной волны K_{β} . Рентгеновские лучи с этой длиной волны мешают анализу, поэтому их отфильтровывают. Для этой цели ставят перед образцом фильтр – тонкую фольгу из вещества, содержащего элемент или состоящего из элемента, порядковый номер которого на единицу, а для тяжелых анодов на две, меньше порядкового номера атомов вещества анода. Излучение с длиной волны $K_{\alpha 1\alpha 2}$ легко пройдет через этот фильтр. Лучи же с длиной волны K_{β} выйдут из фильтра ослабленными во много раз. Для излучения медного



анода фильтром может служить никелевая фольга толщиной 7 мкм.

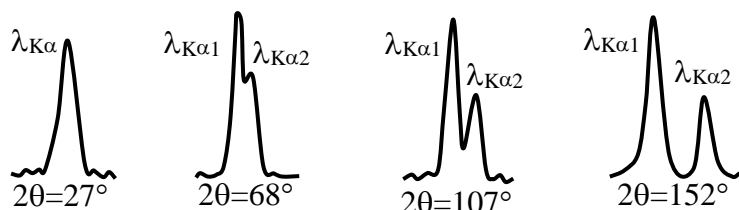
Наряду с K_{α} – излучением всегда присутствует излучение со сплошным спектром, дающее на дифрактограмме фон. Интенсивность фона наиболее велика в малых углах 2θ и уменьшается с углом 2θ до его значения, равного 90° . При больших углах фон от сплошного рентгена может возрасти.

Хорошую дифрактограмму (без фона и K_{β} – рефлексов) можно получить, если использовать кристалл-монокроматор, который устанавливается либо между фокусом рентгеновской трубки и образцом (на первичном пучке), либо между образцом и счетчиком (на вторичном пучке). В качестве кристалломонокроматоров чаще всего используются тонкие пластинки, вырезанные из монокристаллов кварца или графита так, что их поверхность параллельна кристаллографическим плоскостям кристалла.

4.6.7 Расшифровка рентгеновской дифрактограммы

Дифрактограмма характеризуется положением и интенсивностью дифракционных максимумов. Положение пика измеряют углом отражения θ или 2θ , а интенсивность – высотой пика или площадью под ним.

При измерении положения пиков, соответствующих длинам волн $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, возникает трудность за счет существования дублета. Дублет разрешается тем лучше, чем больше угол 2θ и меньше скорость вращения счетчика (рис. 4.29). В зависимости от степени разрешения дублета угловое положение дифракционного максимума измеряют в разных точках.



Из рисунка видно, что в малоугловой области ($2\theta < 45^\circ$) пики $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ сливаются так, что виден один практически симметричный пик с длиной волны $\lambda_{K\alpha}$:

$$\bar{\lambda}_{K\alpha} = \frac{1}{3}(2\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}) \quad (4.63)$$

Его положение измеряют на высоте 0,5 от основания как среднее углов, отвечающих точкам с одинаковой интенсивностью.

При увеличении угла «отражения» ($2\theta = 60-80^\circ$) появляется возможность измерения положения пиков, соответствующих $\lambda_{K\alpha 1}$ и $\lambda_{K\alpha 2}$. В этом случае более точные результаты дает интенсивный пик $\lambda_{K\alpha 1}$.

Если на дифрактограмме присутствует сильный фон, интенсивность которого изменяется с углом (рис. 4.30), и пик уширен, то для нахождения угла 2θ , отвечающего его максимуму, соединяют точки одинаковой интенсивности (отсчитанной от уровня фона) на расстоянии от его вершины не большем $1/3$ высоты пика. Линии, соединяющие эти точки, проводят параллельно линии фона АВ. Через середины отрезков этих линий, лежащих внутри профиля, проводят прямую, пересечение которой с профилем линии (точка С на рис. 4.30) и определяет угловое положение дифракционного пика ($2\theta_{\text{эксп}}$, рис. 4.30).

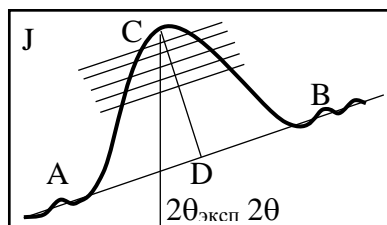


рис. 4.30 Схема учета интенсивности фона

Для определения численного значения углов при записи дифрактограммы на диаграммную ленту с помощью отметчика углов на ней ставятся метки через градус или 0,1 градуса (рис. 4.30). Угол $2\theta_{\text{эксп}}$ определяют измеряя линейкой (лучше с ценой деления 0,5 мм) расстояние до ближайшей метки.

Исключить ошибки в определении углового положения максимума можно

проводя съемку со стандартом. Стандарт должен иметь достаточно точно известные параметры кристаллической решетки или значения d/n . Поэтому в качестве стандарта лучше использовать чистые вещества с кубической решеткой, обладающие высокой рассеивающей способностью: W, Ge, Si, Pt, кварц, двуокись циркония. Стандартное вещество лучше подмешивать к исследуемому материалу, если он представляет собой порошок, что позволяет исключить все источники систематической погрешности. Но для фазового анализа можно использовать внешний стандарт, сняв с него дифрактограмму перед выполнением работы по определению фазового состава исследуемого материала. При этом будут исключены основные систематические погрешности.

Если рефлексы узкие, то можно измерять интенсивность по их высоте в произвольных единицах. При этом перед измерениями высоты рефлексов на дифрактограмме проводят плавную кривую линии фона, от которой и ведут измерения. Если рефлексы широкие, то определяют их интегральную интенсивность, измеряя площадь под линией дифракционного пика или используя на дифрактометре режим съемки интегральной интенсивности.

4.6.8 Методы количественного фазового анализа

Существует несколько методов количественного фазового анализа. Все они основаны на определении интегральной интенсивности рентгеновских дифракционных максимумов. При проведении качественного фазового анализа основную роль играет угловое положение линии и относительные интенсивности.

Если из формулы для интегральной интенсивности выделить сомножитель, пропорциональный объемному содержанию фазы, а все остальные сомножители обозначить буквой K_{HKL} , то формулу (4.65) можно переписать так:

$$I_{HKL} = C L(\theta) |F_{HKL}|^2 P_{HKL} e^{-2M} A(\theta) = C_1 K_{HKL} Q(v). \quad (4.66)$$

Множитель K_{HKL} можно вычислить для любого дифракционного максимума (HKL), если известна длина волны излучения, на котором будет выполняться анализ, и кристаллическая структура фазы (пространственная группа, координаты базисных атомов, периоды кристаллической решетки).

Множитель C_1 одинаков для всех дифракционных максимумов при данных условиях съемки.

Если объем образца, облучаемый рентгеновскими лучами, обозначить V и в исследуемом образце содержится несколько фаз, то объемная доля i -ой фазы будет $Q(v_i) = v_i/V$.

Формулу (4.66) можно переписать и для весовой доли определяемой фазы $Q(p_i) = p_i/P$, где p_i – масса i -ой фазы, а P – масса облучаемого образца:

$$Q(v_i) = \frac{v_i}{\sum_i v_i} = \frac{p_i : \rho_i}{\sum_i p_i : \rho_i} = \frac{Q(p_i) : \rho_i}{\sum_i Q(p_i) : \rho_i}. \quad (4.67)$$

Подставляя соотношение (4.67) в формулу для интенсивности (4.66), получим:

$$I_{HKL}^i = K_{HKL}^i \frac{Q(p_i) : \rho_i}{\sum_i Q(p_i) : \rho_i}. \quad (4.68)$$

Соотношение (4.68) является основой всех методов количественного фазового анализа.

В **методе внутреннего стандарта** (метод подмешивания) в порошкообразный образец, представляющий собой смесь нескольких фаз, подмешивается 10-20% эталонного вещества. Интенсивности дифракционных линий каждой фазы сравниваются с интенсивностями линий эталонного вещества. В этом случае для анализа используется формула (4.68). Зная отношение интенсивностей рентгеновских линий определяемой фазы к интенсивности линий эталона, количество которого известно, определяют весовую долю исследуемой фазы.

Метод внешнего эталона - аналогичен предыдущему и используется в том случае, когда анализируемый образец нельзя превратить в порошок. Эталон в виде полоски очень тонкой фольги наклеивается на анализируемый образец.

Метод градуировочной кривой - используется тогда, когда можно заранее приготовить образцы известного количественного фазового состава и построить график зависимости отношения интенсивностей выбранных для анализа линий от весового состава образца.

Прямой метод - не требует наличия эталона или смесей известного фазового состава. Его можно использовать, если известна кристаллическая структура всех находящихся в образце фаз. При использовании этого метода для расчета в формуле (4.68) можно опустить знаменатель, так как для анализа потребуется лишь отношение интенсивностей линий разных фаз, находящихся в образце, представляющем их смесь, и для расчета пользоваться упрощенной формулой:

$$I_{HKL}^i = \frac{K_{HKL}^i}{\rho_i} Q(p_i). \quad (4.69)$$

Допустим, в образце присутствуют 3 фазы А, В, С. Для каждой из фаз рассчитаем интенсивности выбранных для анализа дифракционных линий и найдем коэффициенты $K_{HKL}^i : \rho_i$ (в этом случае для каждой фазы $Q(p_i)$ равно единице). Определим экспериментально интегральные интенсивности этих же линий в образце и запишем соотношения:

$$\frac{I_{HKL}^A}{I_{HKL}^B} = \frac{K_A \rho_B Q(p_A)}{K_B \rho_A Q(p_B)} \text{ и } \frac{I_{HKL}^A}{I_{HKL}^C} = \frac{K_A \rho_C Q(p_A)}{K_C \rho_A Q(p_C)}, \quad (4.70)$$

в которых все известно, кроме массовых долей фаз: $Q(p_A)$, $Q(p_B)$ и $Q(p_C)$. Эти массовые доли связаны соотношением:

$$1 = Q(p_A) + Q(p_B) + Q(p_C). \quad (4.71)$$

$Q(p_B)$ и $Q(p_C)$ можно выразить через $Q(p_A)$, используя соотношения (4.70).

Выполнив эту операцию, можно записать уравнение, из которого найти $Q(p_A)$:

$$1 = Q(p_A) \left[1 + \frac{I_{HKL}^B K_A \rho_B}{I_{HKL}^A K_B \rho_A} + \frac{I_{HKL}^C K_A \rho_C}{I_{HKL}^A K_C \rho_A} \right]. \quad (4.72)$$

После этого по формулам (4.70) можно найти $Q(p_B)$ и $Q(p_C)$.

Основные погрешности количественного фазового анализа:

1. Систематические погрешности. В данном методе они связаны в основном с неточностью учета наложения дифракционных линий разных фаз.

2. Случайные погрешности, связанные с образцом и его подготовкой к анализу. В их число входят погрешности, связанные с подготовкой пробы для анализа, наличием в образцах микронапряжений и текстуры и флуктуаций числа кристалликов данной фазы, попадающих в «отражающее» положение.

3. Аппаратурные систематические и случайные погрешности, связанные с

нестабильностью излучения и работы схем регистрации.

Часть погрешностей может быть сведена к минимуму тщательной подготовкой образца и измерительного тракта. В частности, желательно иметь более мелкие кристаллики, вращать образец во время съемки и выбирать для анализа наиболее сильные дифракционные линии или их совокупность.